



TITLE:

粒子状大気汚染物質の発生源同定
と寄与率の推定(Dissertation_全文
)

AUTHOR(S):

崔, 琴纂

CITATION:

崔, 琴纂. 粒子状大気汚染物質の発生源同定と寄与率の推定. 京都大学,
1989, 工学博士

ISSUE DATE:

1989-07-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k4372>

RIGHT:

粒子状大気汚染物質の発生源同定と
寄与率の推定

1989年 4月

崔 琴 纂

粒子状大気汚染物質の発生源同定と 寄与率の推定

1989年 4月

崔 琴 纂

目 次

1. 序 論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本研究の概要	2
2. 大気エアロゾル粒子の特性と発生源解析法	4
2.1 浮遊粒子状物質の汚染現況	4
2.1.1 浮遊粒子状物質の汚染推移	4
2.1.2 粒子状汚染物質の発生源と性状	8
2.2 粒子状物質の発生源寄与解析法	9
2.2.1 ソース・リセプター相関特性	9
2.2.2 リセプターモデルの概要	10
2.2.3 化学的リセプターモデル	12
2.3 リセプターモデルの既往研究	13
2.3.1 リセプターモデルによる解析例	14
2.3.2 リセプターモデルの発展	16
2.3.3 リセプターモデルの信頼性の研究	17
2.3.4 リセプターモデルとソースモデルの併用	20
3. CMB法による発生源寄与率推定法とその信頼性	26
3.1 CMB法による発生源寄与率推定法	26
3.2 CMB法における信頼性の解析	27
3.2.1 信頼性の解析方法	28
3.2.2 「真の」粒子濃度データ X^* の作成と「真の」発生源 種別寄与率 F^* の算定	28
3.2.3 測定誤差, 変動を含むデータ A , X の作成と寄与率 F の算定	32
3.2.4 CMB法による発生源寄与率の推定	34
3.2.5 信頼性の評価方法	34
3.3 指標元素濃度の変動と信頼性 Case I	35
3.4 測定誤差と信頼性－誤差の種類, 大きさと信頼性 Case II	41

3.4.1	発生源種別にみた寄与率推定の信頼性	41
3.4.2	総合的にみた信頼性	44
3.4.3	測定誤差と信頼性	44
3.5	発生源の排出変動と信頼性 Case III	46
3.5.1	排出変動の寄与率推定への影響	46
3.5.2	発生源種別にみた寄与率推定の信頼性	46
3.5.3	総合的にみた信頼性	50
3.5.4	発生源の変動と信頼性	51
3.6	まとめ	51
4.	主成分分析法による発生源解析とその信頼性	54
4.1	PCA法による発生源解析	54
4.2	PCA法による発生源解析に及ぼすサンプル群の影響	57
4.2.1	解析法	57
4.2.2	サンプル群の影響	58
4.3	PCA法による発生源解析に及ぼす変数の組の影響	64
4.3.1	解析法	64
4.3.2	変数の組の影響	65
4.4	PCA法による発生源解析に及ぼすデータ中の誤差の影響	67
4.4.1	解析法	67
4.4.2	誤差の影響	68
4.5	まとめ	71
5.	リセプターモデルによる発生源解析	73
5.1	発生源解析対象事例と使用データ	73
5.1.1	解析対象事例	73
5.1.2	発生源プロファイルデータ	74
5.1.3	環境濃度データ	75
5.2	予備解析：CMB法による発生源解析に及ぼす解析条件の影響	80
5.3	事例解析Ⅰ：CMB法による都市域、非都市域の発生源解析	82
5.3.1	発生源種別寄与率の季節的変動特性	82
5.3.2	発生源種別寄与率の地域的特性	84

5.4 事例解析Ⅱ：CMB法による小地域内発生源寄与分布解析	90
5.4.1 大阪府域概況	90
5.4.2 発生源寄与の地域分布特性と季節変動	90
5.4.3 2次粒子、炭素成分の発生源と寄与率	95
5.4.4 粒度別にみた発生源寄与率特性	96
5.5 事例解析Ⅲ：PCA法による発生源解析	98
5.5.1 国設大阪局に対する発生源解析	98
5.5.2 国設川崎局に対する発生源解析	101
5.5.3 都市別の発生源特性	103
5.6 まとめ	108
6. PIXE法による大気エアロゾルの元素分析	111
6.1 PIXE法による元素分析	111
6.2 実験装置の概要	112
6.2.1 イオンビーム照射系	112
6.2.2 照射チャンバー	113
6.2.3 測定系	113
6.3 標準試料の作成	114
6.3.1 PIXE用標準試料の条件	114
6.3.2 真空蒸着法による試料の作成	114
6.4 PIXE法の感度曲線の決定	115
6.4.1 RBS法による標準試料の質量厚みの測定	116
6.4.2 PIXEスペクトルとX線収量	116
6.4.3 PIXE法の感度曲線の決定	118
6.5 大気エアロゾル粒子の分析条件	122
6.5.1 大気エアロゾルのPIXE分析	122
6.5.2 バックグラウンドスペクトル	123
6.5.3 PIXEスペクトルからの濃度解析法	126
6.6 まとめ	127
7. PIXE法による大気エアロゾル粒子の元素分析と発生源推定	129
7.1 PIXE法と大気エアロゾル粒子の元素分析：レビュー	129
7.2 PIXE分析のための大気エアロゾル粒子のサンプリング	130

7.3 宇治市における冬期高濃度汚染と発生源寄与推定 131
7.3.1 大気エアロゾル粒子の元素組成 131
7.3.2 発生源寄与率の推定 136
7.4 宇治市における黄砂と発生源寄与率の推定 141
7.4.1 黄砂時の大気エアロゾル粒子の元素組成 141
7.4.2 黄砂時の発生源寄与率の推定 145
7.5 大阪市における大気エアロゾル測定と発生源寄与率の推定 150
7.5.1 大気エアロゾルの元素組成 150
7.5.2 発生源寄与率の推定 154
7.5.3 サンプリング高度、昼夜別にみた発生源寄与率 155
7.6 まとめ 159
8. 本研究のまとめと今後の問題点 163
関連論文リスト 168
謝 辞 170
付 録	
主成分分析による発生源同定結果	A1～A45
CMB法による発生源寄与率推定結果	A46～A54

List of Tables

	page
Table 2.1 Mass emission of aerosol particles from natural and anthropogenic sources	7
Table 2.2 Receptor model application studies	15
Table 2.3 Mathematical theory studies of receptor model	16
Table 2.4 Fluctuation range of indicator elements	18
Table 3.1 Source profile data used in reliability analysis of CMB model	30
Table 3.2 Release conditions of each source to calculate environmental concentrations	31
Table 3.3 Standard concentration and fluctuation range of indicator elements selected in this study	32
Table 4.1 Sample periods for PCA stability analysis	58
Table 4.2 a) Factor loadings obtained by PCA for various sample groups (Osaka)	60
Table 4.2 b) Factor loadings obtained by PCA for various sample groups (Kawasaki)	60
Table 4.3 Correlation coefficients matrix of elemental concentration (Osaka)	62
Table 4.4 Factor loadings obtained by PCA based on several sets of indicator elements	66
Table 4.5 Factor loadings for 20 % random error data	70
Table 5.1 Source profile data used in CMB analysis	74
Table 5.2 Marker elements for various sources	74
Table 5.3 Sampling sites and number of samples for analysis	76
Table 5.4 Products yields and gaseous pollutants in national air sampling stations in Japan (1980)	79
Table 5.5 Sampling sites in Osaka Prefecture	80
Table 5.6 Factor loadings by PCA for several cities	103
Table 6.1 Analytical results of standard samples produced by vacuum deposition method	115
Table 6.2 Experimental conditions for RBS analysis	116
Table 6.3 Experimental conditions for external beam PIXE analysis	123
Table 6.4 Impurities in Nuclepore filter of 8.0 μm and 0.4 μm pore size	124
Table 7.1 Average elemental concentrations in atmospheric aerosol	133
Table 7.2 Source profile for CMB calculation under the various meteorological conditions	136
Table 7.3 Correlation coefficients matrix of each element during Kosa period	144
Table 7.4 Elemental ratios of particles sampled at Mauna Loa, Beijing, Uji and the ratio of crustal mean	148
Table 7.5 a) Difference of source contribution by sampling points (Coarse particles)	157
Table 7.5 b) Difference of source contribution by sampling points (Fine particles)	158

List of Figures

	page
Fig.2.1 Variation of average value of annual concentration.	5
Fig.2.2 Variation of achievement ratio of Environmental Quality Standard (for national-wide monitoring stations).	6
Fig.2.3 Variation of achievement ratio of Environmental Quality Standard (for large cities).	6
Fig.2.4 Elemental composition and particle size distribution.	8
Fig.2.5 Various analysis methods of Receptor model.	11
Fig.3.1 Schematic flow diagram of reliability analysis of CMB method.	29
Fig.3.2 Location of sources for simulation	31
Fig.3.3 Effects of concentration of indicator element on source contribution analysis.	36
a) indicator element = Al, Sc.	36
b) indicator element = Na.	36
c) indicator element = Pb, Br.	37
d) indicator element = K, Zn.	37
e) indicator element = V.	38
f) indicator element = Fe, Mn.	38
g) indicator element = Mn.	39
h) indicator element = Fe.	39
Fig.3.4 Monthly change of source contribution at Receptor site No.4 analyzed from data with different magnitude of measurement error.	42
Fig.3.5 Reliability of CMB method against errors inhering in source profile data and ambient particle measurement data : for contribution of each source type.	43
Fig.3.6 Reliability of CMB method against errors inhering in source profile data and ambient particle measurement data : for average contribution of all source types.	45
Fig.3.7 Relationship between source contribution and concentration of indicator element.	47
Fig.3.8 Reliability of CMB method against fluctuations inhering in source profile data : apportionment for each kind of source.	48
Fig.3.9 Reliability of CMB method against fluctuations inhering in source profile data : average apportionment for all kinds of sources.	50
Fig.4.1. Flowchart for principal component analysis	55
Fig.4.2 The variance contribution of each principal component from source characteristic element.	59
Fig.4.3 Annual variation of elemental concentrations.	63
Fig.4.4 Factor loadings obtained by PCA for Sample Group IV.	64
Fig.4.5 The variance contribution of each component for random error data (10-30%).	68
Fig.4.6 Factor loadings against error inhering in environmental data.	69
Fig.5.1 Annual variation of SPM concentration.	76
Fig.5.2 Average elemental concentrations at national air sampling stations.	77
Fig.5.3 Annual variation of SPM, Mn, Zn, V conc. at Osaka.	78

Fig.5.5	Results of CMB analysis based on several sets of indicator elements.	81
Fig.5.6	Monthly contribution of each source by CMB method.	83
Fig.5.7	a) Source contributions in various cities (absolute contribution).	85
Fig.5.7	b) Source contributions in various cities (% contribution).	85
Fig.5.8	Monthly contribution of soil source by CMB method.	86
Fig.5.9	SPM concentration increasing by spike-tire usage in winter.	87
Fig.5.10	Monthly contribution of marine source calculated by CMB method.	88
	a) Niigata	
	b) Matsue	
Fig.5.11	Monthly contribution of oil source by CMB method.	89
Fig.5.12	Monthly contribution of iron source by CMB method.	89
Fig.5.13	Source contributions calculated by CMB method in Osaka Prefecture.	91
Fig.5.14	a) Seasonal contribution of soil source by CMB method.	92
Fig.5.14	b) Seasonal contribution of marine source by CMB method.	92
Fig.5.14	c) Seasonal contribution of refuse source by CMB method.	93
Fig.5.14	d) Seasonal contribution of oil source by CMB method.	93
Fig.5.14	e) Seasonal contribution of iron source by CMB method.	94
Fig.5.15	Distribution of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ concentrations in Osaka Prefecture.	96
Fig.5.16	Source contributions for size-fractioned data at Huritsu daigaku.	97
Fig.5.17	Factor loadings obtained by PCA (Osaka).	99
Fig.5.18	Sample score of each principal component by PCA (Osaka).	100
Fig.5.19	Factor loadings obtained by PCA (Kawasaki).	101
Fig.5.20	Sample score of each principal component by PCA (Kawasaki).	102
Fig.5.21	Sample score of 1st component by PCA.	105
	a) Niigata	
	b) Matsue	
	c) Sapporo	
	d) Sendai	
Fig.5.22	Snowfall and spike-tire effect at Sapporo.	106
Fig.5.23	La/Sm ratio at the Pacific coastal area (a:Tokyo, Kawasaki, Osaka) and Japan Sea coastal area (b:Matsue, Niigata).	107
Fig.5.24	Monthly average conc. of La at Pacific coastal area.	108
Fig.6.1	Experimental arrangement for RBS-PIXE (Chamber "A").	112
Fig.6.2	RBS spectra of standard samples produced by vacuum deposition. a) Cu b) Zn Alpha-particle beam energy = 1.55 MeV, Charge = 200 μC .	117
Fig.6.3	PIXE spectra of Cu standard sample produced by vacuum deposition.	
	a) 1.55MeV external proton beam, charge = 1.0 μC	
	b) 1.55MeV alpha-particle beam, charge = 200 μC .	119
Fig.6.4	Calibration curve of 1.55 MeV alpha-particle PIXE. Vacuum deposited standard sample (K_α and L_α -line)	120
Fig.6.5	Sensitivity curve for L_α -line to PIXE analysis by 2.0 MeV external H^+ beam.	121
Fig.6.6	Ion-beam irradiation chamber "C" for routine PIXE analysis.	122
Fig.6.7	Sensitivity curve for PIXE analysis.	124

Fig.6.7	Sensitivity curve for PIXE analysis.	124
Fig.6.8	PIXE spectra of Nuclepore filter : 2MeV external H ⁺ beam ; 4.8 μ C. a) 8.0 μ m pore size b) 0.4 μ m pore size	125
Fig.7.1	PIXE spectra and analytical results of atmospheric aerosols sampled during a heavy smog episode in December 1987. a) Coarse Particles b) Fine particles	132
Fig.7.2	Average elemental concentrations of atmospheric aerosols sampled during highly polluted days in December 1987.	133
Fig.7.3	Average Fine/Coarse ratios of each element in atmospheric aerosols during highly polluted days in December 1987.	134
Fig.7.4	Time variation of elemental concentrations in atmospheric aerosols during highly polluted days in December 1987.	135
Fig.7.5	Source contribution of various sources during highly polluted days in December 1987.	137
Fig.7.6	Time variation of source contribution during highly polluted days in December 1987.	139
Fig.7.7	PIXE spectra and analytical results of atmospheric aerosols sampled during Kosa period. a) Coarse particles b) Fine particles	140
Fig.7.8	Average elemental concentrations of atmospheric aerosols sampled during Kosa period.	141
Fig.7.9	Average Fine/Coarse ratios of each element in atmospheric aerosols during Kosa period.	142
Fig.7.10	Time variation of elemental concentrations in atmospheric aerosols during Kosa period.	143
Fig.7.11	Average source contribution during Kosa period.	144
Fig.7.12	Time variation of source contribution during Kosa period.	146
Fig.7.13	a) Source contribution at Uji during Kosa period (1988.4.14) b) Continued. (1988.4.20) c) Continued. (1988.4.23)	147 147 148
Fig.7.14	Elemental concentrations of Si, Al, Fe and Ca at several areas.	149
Fig.7.15	Average elemental concentrations of atmospheric aerosols sampled at Osaka during December 1987.	151
Fig.7.16	Average Fine/Coarse ratios of each element in atmospheric aerosols at Osaka during December 1987.	152
Fig.7.17	Time variation of elemental concentrations in atmospheric aerosols at Osaka during December 1987.	153
Fig.7.18	Average source contribution at Osaka during December 1987.	154
Fig.7.19	Time variation of source contribution at Osaka during December 1987	156
Fig.7.20	Average source contribution for daytime and nighttime at Osaka during December 1987.	159

1. 序 論

1.1 本研究の背景と目的

大気汚染物質としての粒子状物質（大気エアロゾル粒子）は、人体への直接的影響をはじめ、酸性降下物による環境や生態系の破壊、視程障害、あるいは気象へのインパクトなど大気環境に及ぼす影響もきわめて重要である。このような背景の下に大気エアロゾルは、都市域における大気汚染問題として、また地球的規模の大気環境問題として、最近特に関心が高まっている。

大気エアロゾル粒子の発生源は、火山や海塩粒子などの自然発生源と都市域を中心とした人為発生源とに大別することができると共に、直接大気中に粒子として放出される1次粒子と、いったんガス状物質として放出された汚染物質が、大気中で物理・化学的反応を起こし粒子化した2次粒子に分類することができる。また、いったん大気中に排出されまたは生成したエアロゾル粒子は、輸送・拡散中にガスや粒子同士で反応し、その性状は時々刻々と変化していく。

このように大気エアロゾル粒子は、その発生過程がきわめて多岐にわたり、また大気中の挙動が複雑であることから、大気中における性状や挙動を解明し、汚染源としての発生源を同定したりその寄与を評価することは容易でない。

一方、大気エアロゾル粒子を大気汚染問題の観点からみると、その環境汚染レベルは、環境基準対比で評価することができる。日本においては、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子は、沈降速度が小さく大気中に比較的長時間滞留すること、および肺部に沈着して呼吸器に影響を及ぼす恐れが大きいことから、特に「浮遊粒子状物質」と定義し、この浮遊粒子状物質について1972年1月に環境基準が設定された。浮遊粒子状物質の長期的評価に基づく環境基準達成率は、全国的には1976～80年は20%台で低率に留まっていたが、その後は年々上昇し1983年には63.0%にまで達し、1984年以後は50%台で横ばいの状態が続いている。一方、大都市域での環境基準達成率は、依然として20%以下と極めて低率に留まっている¹⁾。

したがって、今後大都市地域を中心に浮遊粒子状物質に対する環境改善を推進していく必要があるが、そのためには、大都市域周辺での発生源とリセプター間の相関性を正しく把握し、それらの知見を基により適切な環境保全・改善策を策定し、実施していかなければならない。すなわち、粒子状汚染物質の発生源を同定し、各発生源の汚染寄与を定量的に評価することは、粒子状大気汚染物質対策における基本的要件といえる。

この発生源とリセプター間の相関性は、ガス状汚染物質の場合には一般に、発生源と気象データを基に拡散モデルを用いて推定されている。大気エアロゾル粒子の場合にも基本的には同様な手法を用いることが可能であるが、前述したように発生源が多岐にわたりかつ多様であること、性状が複雑であることなどから、拡散モデルのみで環境影響評価を行なうことは困難である。エアロゾル粒子は、粒径や粒子濃度、化学組成など多くの性状因子をもち、大気エアロゾルの性状や挙動の解明、測定、環境影響評価などを困難にしているが、逆にこれら多次元、多水準の情報を適切に利用することにより、より有用な情報を見いだすことも可能である。

大気エアロゾル粒子の物理・化学的性状を利用して粒子状大気汚染物質の発生源を解析する手法として、リセプターモデルが提案された。リセプターモデルは個々の発生源の汚染寄与を評価することはできないが、リセプターデータの取り方によって多種多様な解析が可能であることから、今後さらに研究が進み、広く応用されていくものと思われる。

1.2 本研究の概要

本研究では、粒子状汚染からの環境保全・改善対策を推進する上での基本的要件である、粒子状汚染物質の発生源種別寄与率推定法について検討した。まず最初に日本における粒子状汚染の現況、粒子状汚染の特性、粒子状汚染の発生源解析法について概観した。次に、発生源解析法としてのリセプターモデルによる解析結果の信頼性について検討し、またリセプターモデルを国設大気測定局データに適用し、日本における粒子状汚染の発生源寄与特性を調べた。さらに最後に、各種大気環境・気象条件下で大気エアロゾル粒子をサンプリングし、元素分析を行い、得られた元素濃度データを基に、粒子状汚染エピソード時における発生源寄与解析を行なった。以下、本論文の概要を述べる。

第1章では、本研究の背景ならびに概要について述べた。

第2章では浮遊粒子状物質の汚染推移、汚染特性について概観し、粒子状大気汚染の発生源解析法、発生源解析法としてのリセプターモデルについて概説し、さらにリセプターモデルに関わる研究をレビューした。

第3章では最初に、CMB法の数学モデル、数値解析法について概観し、次にCMB法による発生源解析の信頼性について検討した。信頼性の検討では、解析に用いる発生源データや環境データに内在する誤差や変動が解析結果に及ぼす影響を中心に検討した。

第4章ではまず、発生源解析への主成分分析法の適用とその数学的取り扱いに

ついて概観し、次に主成分分析法を発生源解析に適用した場合の、データの利用法やデータに内在する誤差が解析結果に及ぼす影響、すなわち主成分分析法による発生源解析の信頼性、について検討した。

第5章では、第3、4章で検討した発生源解析の信頼性に関する検討結果を参考に解析条件を設定し、国設大気測定局9局での定期観測及び大阪府内8地点での特別観測により測定された金属成分濃度データに対し、発生源解析を実施した。

第6章では発生源寄与評価におけるもっとも基本となる粒子状物質の化学成分分析をPIXE法により検討するために、標準試料を作成し、その定量化について検討した。すなわち、PIXE法の実験装置の概要について述べ、標準試料の作成法およびPIXE分析条件、感度曲線について検討した。次に、これらの結果を基に、大気エアロゾル粒子のPIXE分析における分析条件について検討し、さらに、PIXEスペクトルの解析法を開発した。

第7章では時間分解能が高い発生源解析を目的として、短時間のサンプリングを行い、大気エアロゾル粒子の金属元素濃度を分析し、その分析結果を基に、CMB法により発生源寄与率の推定を行なった。

第8章では本研究のまとめと今後の問題点などについて述べた。

参考文献

1. 環境庁大気保全局大気規制課、一般環境大気測定局測定結果報告(昭和61年)

2. 大気エアロゾル粒子の特性と発生源解析法

本章では最初に、粒子状汚染物質（大気エアロゾル粒子）の汚染推移、汚染特性について概観し、次に粒子状大気汚染物質の発生源解析法についてまとめた。

2.1 浮遊粒子状物質の汚染現況

2.1.1 浮遊粒子状物質の汚染推移

環境基準で設定されている浮遊粒子状物質については、日本各地で1時間濃度値として測定され、「一般環境大気測定局測定結果報告」¹⁾として毎年報告されている。ここでは、1974～83年度の10年間に報告されたデータを用い、浮遊粒子状物質の汚染推移を考察した。なお、解析に用いたデータは、年間6000時間以上の測定時間を有するいわゆる“有効測定局”のデータであり、この内10年間継続して有効データを有する34局（東京都内5局、都下2局、富山7局、京都3局、大阪・堺3局、兵庫6局、鳥取1局、広島4局、福岡3局）を、“継続34局”と呼ぶことにする。

また、継続34局中の東京都内5局、大阪・堺3局、京都3局の計11局については、大都市域に位置し汚染レベルが比較的高い測定局であり、“大都市域継続11局”と呼ぶことにする。また、この3都市域での各年の全有効測定局は、“大都市域有効測定局”と呼ぶ。Fig.2.1には各年における全有効測定局及び大都市域有効測定局、ならびに継続34局及び大都市域継続11局を対象測定局として、それぞれ求めた1974～83年における総平均値の推移を標準偏差と共に示した。図中(,)内の数字は前者がその年における全有効測定局数を、また後者は大都市域有効測定局数を表わす。これより、全国的にみても大都市域に限ってみても、いずれの場合にも粒子状物質汚染が年々改善されていることは明白である。ただし、全国的な平均濃度の推移が1975～78年には比較的ゆるやかに、そしてその後はやや急激に減少しているのに対し、大都市域でのそれはそのちょうど逆の傾向を示し、1978年迄は急激に、そしてその後はゆるやかな減少傾向を示している。そして、大都市域での平均濃度は全国的な平均濃度よりかなり高く、大都市域での粒子状物質汚染が特に問題であることがわかる。

また全国的な観点から、対象測定局が各年の全有効測定局である場合と継続34

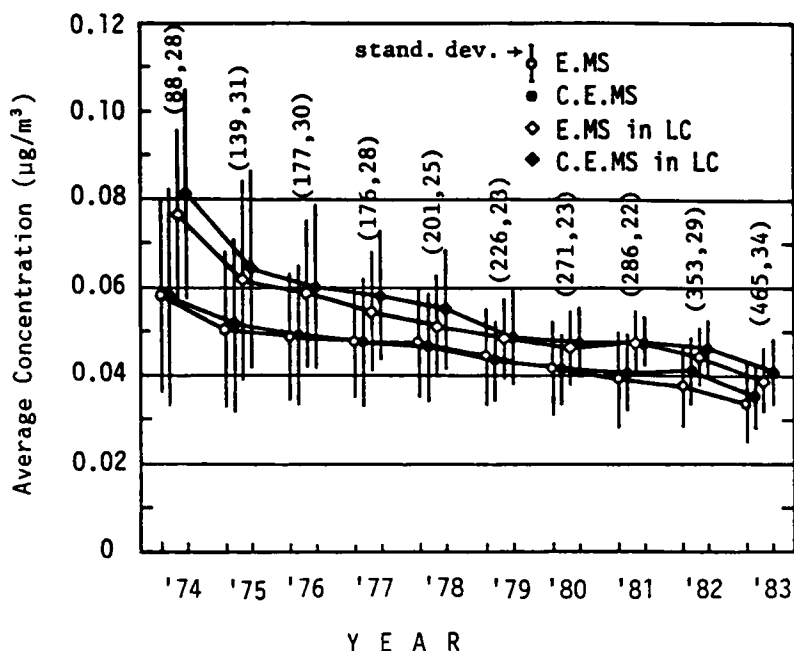


Fig.2.1 Variation of average value of annual concentration.
 E.MS = All effective stations
 C.E.MS = Effective monitoring station continuing since 1974
 L.C = Large cities.

局である場合とについて比較すると、1980年までは両者の平均濃度にはほとんど差がないが、1981年以後は全有効測定局に対する平均濃度の方が低くなっている。このことは1981年以後の増設測定局が継続34局平均に比べ、平均的に汚染レベルの低い所にあることを意味しているといえよう。

次に、環境基準との対比で粒子状汚染の経年変化を考察する。長期的評価に基づく環境基準達成の判定条件は、①日平均値が $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ を超えた日が2日以上連続したことがない、②日平均値の98%値が $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ を越えない、の2条件を満足することとされている。全有効測定局、及び継続34局についての1974～83年における環境基準達成率状況をFig.2.2に、大都市域有効測定局及び大都市域継続11局に対する同様な達成率状況をFig.2.3に示した。

全有効測定局についてみた場合、1981～83年における環境基準達成率は、それ以前の20%台から38.1, 49.0, 63.0%へと急上昇している。一方、継続34局についての1981～83年における環境基準達成率も29.4, 38.2, 44.1%と上昇し改善傾向を示しているが、全有効測定局についての改善率に比べ低率に留まっている。

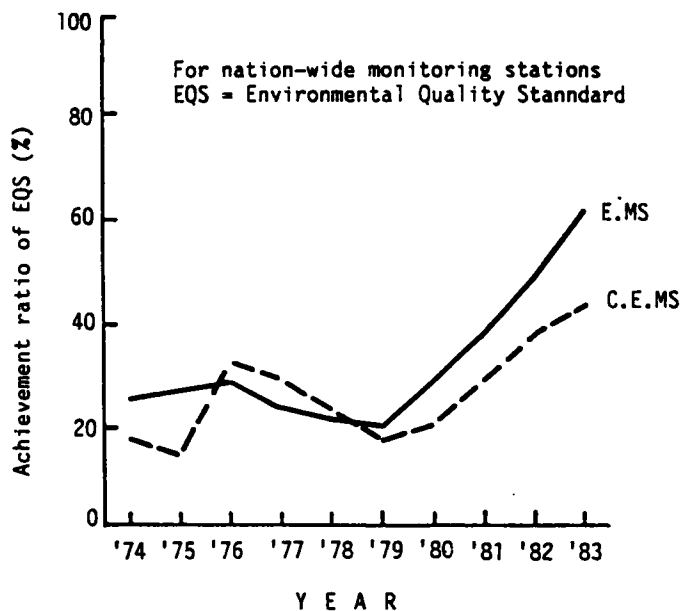


Fig.2.2 Variation of achievement ratio of Environmental Quality Standard.
E.MS = All effective stations
C.E.MS = Effective monitoring station continuing since 1974.

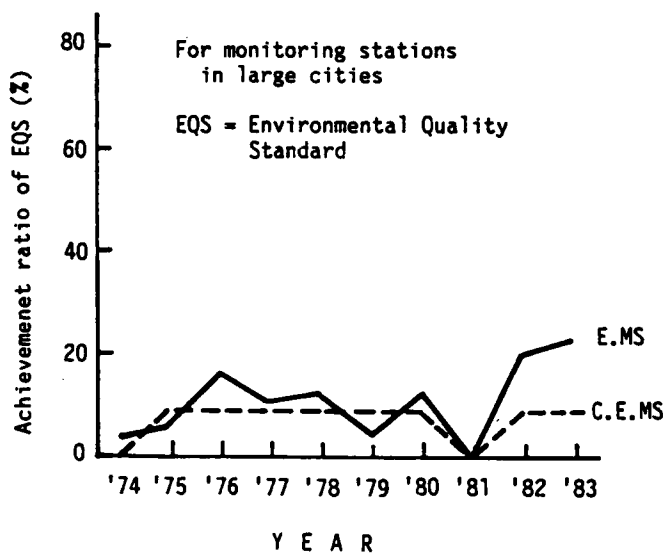


Fig.2.3 Variation of achievement ratio of Environmental Quality Standard.
E.MS = All effective stations
C.E.MS = Effective monitoring station continuing since 1974.

特に1980年以後は、継続34局についてより全有効測定局についての達成率の方が、系統的に高い達成率を示している。このことは前述した“1981年以後の増設測定局が平均的に低汚染レベル地域にある”ことを裏づけているといえよう。

一方、大都市域での環境基準達成状況は、Fig.2.3に見られるように、その多くが20%以下と極めて低率である。前述した様に大都市域においても濃度そのものは改善傾向にあり、平均値は年々減少しているが、その濃度は環境基準値と照らした場合、まだ十分な低濃度域に達していないため、環境基準達成率の改善といった面には反映していないものと思われる。

以上、日本における浮遊粒子状物質汚染の推移を、長期的評価に基づく環境基準達成率という観点からまとめると、「1976～80年度の環境基準達成率は20%台と極めて低いレベルにあったが、1981～83年度には著しい改善がみられた」と言える。しかしながら、1983年度以後の環境基準達成率は、50～60%台を上下し横ばい状態にあり、またガス状大気汚染物質の環境基準達成率に比べ、粒子状物質

Table 2.1 Mass emission of aerosol particles from natural and anthropogenic sources

	Peterson	Butcher	Robinson
Natural Source			
Primary particles	780	1330	1207
Soil dust	250	220	200
Sea salt	500	1102	1000
Volcanic particle	25	4.4	4
Forest fires	5	3.3	3
Secondary particles	470	1218	1105
Terpenes, hydrocarbons	75	220	200
S Compounds (SO_4^{2-})	335	225	204
N Compounds (NH_4^+)	60	297	269
(NO_3^-)		476	432
Anthropogenic Sources			
Primary particles	30	101	92
Coal fly ash		9.9	
Iron, steel ind.		2.2	
Oil combustion		8.8	
Nonfossil fuels		7.7	92
Cement manufacture	30	4.4	
Incineration		11.0	
Agriculture emission		17.6	
Miscellaneous			
Secondary particles	250	225	296
Hydrocarbons	15	30	27
S Compounds (SO_4^{2-})	200	162	147
N Compounds (NO_3^-)	35	33	30
Total	1530	2874	2608
Ref.	2	4	5

のそれは著しく低い状況にあることから、今後粒子状物質汚染の特性を明らかにし、汚染防止対策を強力に推進することが望まれる。

2.1.2 粒子状汚染物質の発生源と性状

大気エアロゾル粒子の発生源は、自然発生源と人為発生源に大別できると共に、粒子として大気中に直接排出される1次粒子と、ガス状物質として排出された汚染物質が、大気中で物理・化学的に相変化し粒子化した、いわゆる2次粒子とに分類することができる。

大気中の総エアロゾル粒子量は $10^7 \sim 10^8$ tonといわれ、1970-1980年間に1.3～1.4倍増加したとみつもられている^{2,3)}。そのうち、人為的発生の割合は15～20%程度推定され、また、2次粒子は全体の約50%を占めるものと推定される。

Table 2.1^{2,4,5)}は、地球規模での粒子状物質の発生源別排出量を推定したものであり、人為的発生源の1次粒子については燃料使用量に排出係数を乗じ、2次粒子については、ガス状物質の排出量に大気中での粒子転換率を乗じて算定したものである。

大気エアロゾル粒子は、多くの性状因子によりその性状を記述できるが、中で

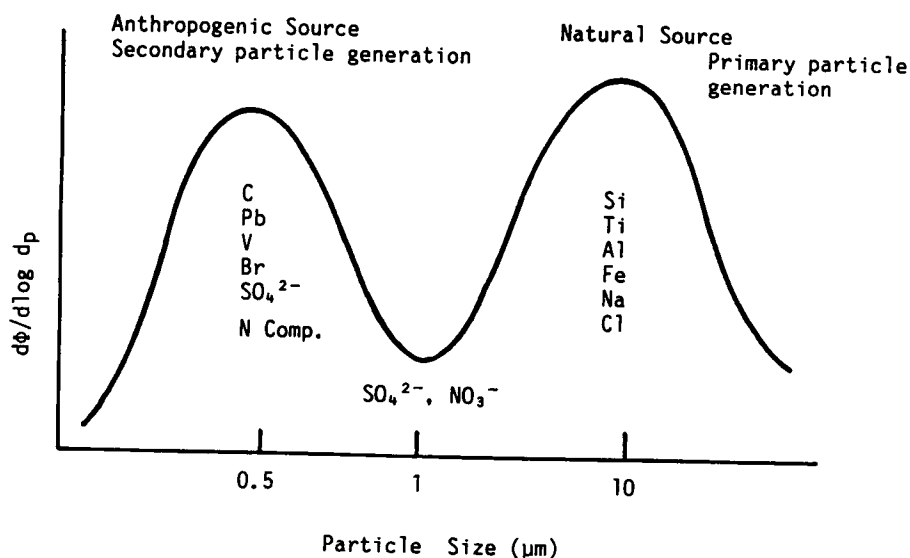


Fig.2.4 Elemental composition and particle size distribution.
(ϕ ; volume of particle, d_p ; particle diameter).

も粒径、濃度、化学成分は、最も重要な性状因子として扱われている。Fig.2.4は、大気エアロゾル粒子の典型的な重量濃度分布とその化学成分特性を表わしたものである。ここに見られるように大気エアロゾル粒子は、発生機構や消滅機構の違いにより、一般に $2\mu\text{m}$ 前後を谷としてその両側にピークを持つ2山型の分布を示す。 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は、主として燃焼過程を中心とした人為起源の1次粒子や大気中でガスから粒子化した2次粒子からなり、主要化学成分としては有機炭素や元素状炭素、Pb, V, Br, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ などがある。一方、 $2\mu\text{m}$ より大きい粗大粒子は、土壌粒子や海塩粒子など主として自然発生源粒子からなり、その主要成分はSi, Al, Fe, Naなどである。

大気エアロゾル粒子の性状は、時間的、空間的に大きく変動しているが、長期平均的な化学組成は、炭素成分が最も多く全粒子の20~30%を占め⁶⁾、その内元素状炭素と有機炭素の比は約2:1である。 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- などのイオン成分は全粒子の20~30%を占め、その季節的変動は大きい。例えば、夏には SO_4^{2-} のみで全粒子状物質の20%を超えることが多い。 NO_3^- は通常 SO_4^{2-} の1/2~1/3程度である⁷⁾が、 SO_4^{2-} とは逆に冬に高くなる傾向を示す。また、粒子中に占める金属成分の割合は十数%程度である。

一方、大気エアロゾル粒子は発生から消滅に至る過程で、種々様々な反応を受けその性状は時々刻々変化する。性状変化機構としては、(1)輸送・拡散、(2)ガス相反応(3)ガス-粒子反応、(4)凝集、(5)乾性・湿性沈着除去などがある。各性状変化機構の重要性は、対象とする汚染スケールなどにより異なり、特に長距離現象を扱う場合には無視できなくなる。

本研究における発生源解析では、大気中では粒子性状は変化しないものと仮定した。ただし、粒子の性状変化が発生源解析結果に及ぼす影響について、今後検討する必要がある。

2.2 粒子状物質の発生源寄与解析法

ここでは最初に、発生源と環境濃度との関連性、すなわち“ソース・リセプター相関特性”の推定方法についてレビューし、次に粒子状物質の発生源解析に広く利用されているリセプターモデルの概要、およびリセプターモデルに関する既往研究をまとめた。

2.2.1 ソース・リセプター相関特性

大気中に排出された粒子やガス状汚染物質は、前述したように、種々様々な性状変化を受けながら環境（測定地点、Receptor）に到達する。汚染物質の発生源（ソース）における排出強度とリセプターでの濃度との関連性を、ここでは“ソース・リセプター相関特性”と呼ぶことにする。

このソース・リセプター相関特性を正しく把握することは、大気環境保全・改善策の策定や大気エアロゾル粒子の環境影響評価を行うにあたっての基本的要件といえる。ガス状物質についてのこの相関特性は、一般に発生源データと気象データを基に、大気拡散モデルを利用して、リセプターでの環境濃度を予測する、いわゆるソースモデルが用いられる。

粒子状物質の場合にも、原則的にはソースモデルを適用することは可能であるが、粒子状物質の発生源がきわめて多岐にわたるのに加え、

1) 自然発生源の汚染寄与がガス状物質に比べ大きく、その上、それらの発生源の排出条件や排出強度の見積が困難である。

2) 大気中でガスから生成する2次粒子の汚染寄与が大きい。

ことなどから、ソースモデルのみにより環境中の粒子濃度を推定することは事実上不可能である。ところで、粒子状物質の場合には、各種測定から化学成分濃度や粒径、粒子形状などの多次元、多水準の情報を得ることができる。そこで、これらの情報を基に、対象リセプターでの粒子汚染に寄与する発生源種を同定したり、発生源種別の寄与率を推定するリセプターモデルが開発され、適用されてきた。ただし、ソースモデルが個々の発生源の寄与を個別に評価するのに対し、リセプターモデルは、同一種類の発生源をまとめた発生源種ごとの汚染寄与評価法である。また、リセプターモデルは、発生源や環境で得られる現実の測定データを基に解析する手法であることから、事前評価手法として利用することはできない。

粒子状汚染においては、ソースモデルとリセプターモデルが持つ欠点を相互に補いあい、有機的に活用することにより、環境アセスメントの精度向上を図ることができよう。以下、リセプターモデルの概要を述べる。

2.2.2 リセプターモデルの概要

リセプターモデルは、ある地点である期間に測定された粒子状物質に係る化学組成、粒子径、濃度変動、粒子形態などの各種情報を基に、その期間にその地点に及ぼす粒子状汚染物質の発生源を同定したり、その汚染寄与を推定する方法である。リセプターモデルは、リセプターでの汚染物質に関する多量の情報を必要とすることから、多次元多水準の情報を有する粒子状汚染物質の解析に適する。

これは、中性子放射化分析法⁸⁻¹⁰⁾、荷電粒子励起X線 (PIXE) 分析法¹¹⁾、蛍光X線分析法¹²⁾など、最近の微量分析技術の発展により、比較的少量の粒子試料から粒径別、元素別濃度といったリセプターモデルで必要とされる化学性状に関する情報についての同時分析が、可能になったことにより発展した手法である。

リセプターモデルは Fig.2.5 にみられるように、形態観察法、物理的解析法、化学的解析法に大別できる。以下、主なリセプターモデルの概念を示す。

1) 顕微鏡による形態観察法

顕微鏡による形態観察法は、粒子の色、大きさ、形状、表面の特徴などからその発生源を推定する方法であり、木の繊維や花粉など特徴的な形態を持つ粒子の発生源同定に有用な方法である。発生源の同定には光学顕微鏡¹³⁻¹⁴⁾、走査型電子顕微鏡¹⁵⁾、自動SEM-蛍光X線分析を用いることができる。顕微鏡法による解析では、極めて多数の粒子を観察する必要があるため、分析に時間がかかりかつ費用がかさむこと、非晶質粒子や粒子中のかなりの部分を占める有機性粒子に対し

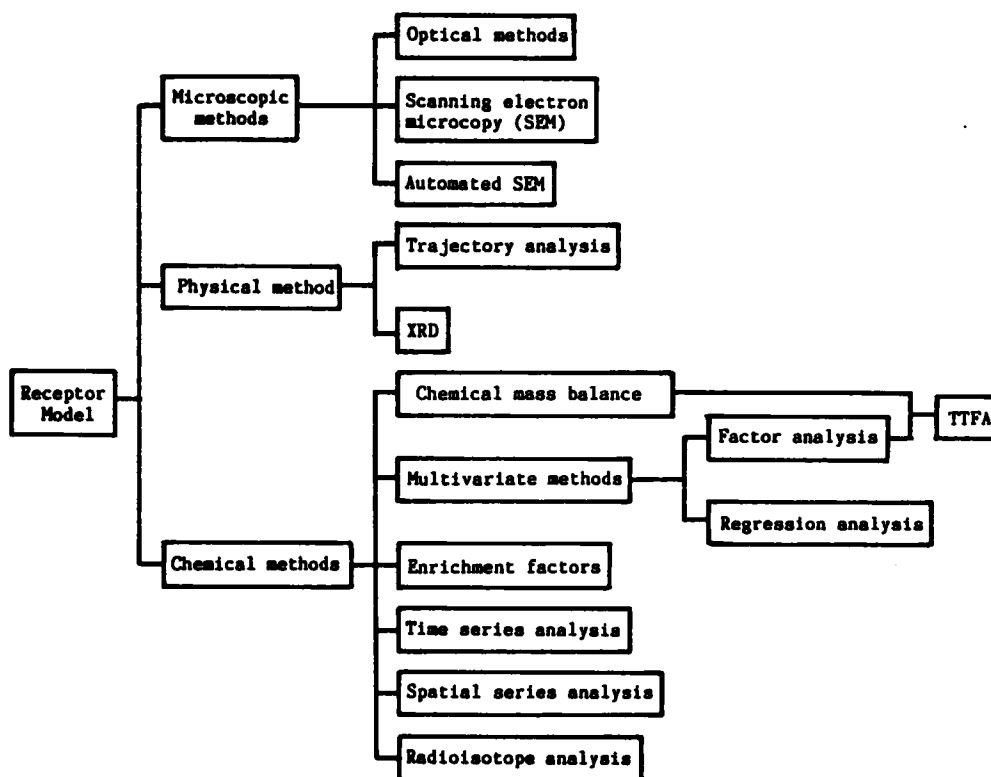


Fig.2.5 Various analysis methods of Receptor Model.

感度が悪いことなどの欠点がある。

2) 物理的解析法

物理的解析法としては、流跡線解析法とX線回折法¹⁵⁻¹⁷⁾があり、流跡線解析法は風向、風速データに基づいて、測定地点より順次風上側への流跡線をたどり、発生源域を同定する方法で、高濃度(エピソード)汚染時の発生源域を解析する場合によく用いられる方法である。X線回折法による粒子の同定では、地殻鉱物やセメントダスト、炭酸カルシウムなどの結晶質粒子の直接的かつ定量的同定が可能であるが、微細粒子や非結晶質粒子の同定には適さない。

3) 化学的解析法

化学的解析法として通常よく利用されるものは、CMB (Chemical Mass Balance) 法と多変量解析法であるが、その他の解析法として RI 分析法¹⁸⁾、濃縮係数法¹⁹⁻²¹⁾、時系列解析法²²⁾、空間分布解析法等がある。いずれも大気環境中や発生源の化学組成に関する情報を必要とする。発生源寄与率の定量的推定が可能で、CMB法と多変量解析法について以下に述べる。

2.2.3 化学的リセプターモデル

1) CMB法

リセプターならびに発生源における粒子状物質の化学組成情報を基に、定量的に発生源寄与率を推定する方法としてCMB法がある。CMB法はまたCEB (Chemical Element Balance)法とも呼ばれ、発生源とリセプターでの各化学成分の収支式を基本としたモデルである。

ある期間に、ある測定点(リセプター)において捕集されたフィルター試料jに含まれる化学成分iの濃度を X_{ij} 、一方発生源kにおける粒子中の化学成分iの濃度を a_{ik} 、発生源kの試料jへの寄与率を f_{kj} とすれば、各発生源の汚染寄与率と環境中の粒子濃度との関係、すなわちソース・リセプター相関特性は、

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^q \alpha_{ijk} \cdot a_{ik} \cdot f_{kj} \quad (2.1)$$

と表わされる。ただし、 q は測定点に影響を及ぼす発生源種の総数であり、 α_{ijk} は化学成分iが発生源種kから測定点に到達するまでに、様々の性状変化を起こすことによる成分比の変化する割合を意味し、フラクショネーション係数

(fractionation coefficient) と呼ばれている。式 (2.1) は、① 発生源における化学組成データ a_{ijk} は時間的に変化しない、② 同一発生源種に属する発生源データ a_{ijk} はすべて等しい、③ 元素同士は反応せず、濃度については加法性が保たれる、という仮定のもとで成立する。通常の化学的解析法ではさらに、④ 粒子状物質中での濃度比率が発生源とリセプター間で変化しない、すなわち $\alpha_{ijk} = 1$ と仮定できる化学種について考える。

CMB法では上記仮定に加え、⑤ 対象地域での発生源種数と各発生源の化学成分に関する情報が事前に必要である、⑥ 2次粒子の寄与解析が不可能である、

⑦ 類似な化学成分種を持つ発生源の区別が困難である、といった問題点をも有する。しかしながら、CMB法は原則として1サンプルについての化学成分データに基づき、その発生源寄与を定量的に推定できることから、従来大気エアロゾル粒子の発生源寄与推定に最も広く適用されてきた。また、1サンプルデータに適用可能なことから、短時間サンプリングを行なうことにより、発生源寄与率の時間的変化やエピソード時の寄与率推定が可能である。

2) 多変量解析法

発生源推定に用いる多変量解析法には主成分分析、因子分析、回帰分析、クラスター分析^{23, 24)}などの方法があり、これらの方法は粒子の化学成分に関する多数のサンプル間における変動に基づいて、発生源の寄与に関する情報を得ようとするものである。多変量解析法ではCMB法で必要とする発生源の数や化学成分に関する事前の情報は必要としないが、抽出された因子や分類されたグループが何であるかを推定・解析する上で、各発生源種についての排出特性をつかんでおかなければならない。一般的には多変量解析法の中で、エアロゾル粒子の発生源同定によく利用されている主成分分析、因子分析法および因子分析法をさらに発展させ、発生源での化学組成並びに発生源寄与率を同時に推定しようとするTTF A (Target Transformation Factor Analysis) 法²⁵⁻²⁷⁾などがある。

2.3 リセプターモデルの既往の研究

リセプターモデルの概念が1972年 Miller et al.²⁸⁾により提示されて以来、多くの粒子状汚染に係る発生源解析に用いられてきた一方、モデルの改良や新しいモデルの開発、信頼性の向上などについても検討されてきた。

このようなリセプターモデルへの関心の高まりとも呼応して、リセプターモデルに関する下記のような特別集会も開催され、モデルの発展に寄与してきた。

1979年 1月 "Aerosols: Anthropogenic and Natural, Sources and Transport"
29)

1980年 8月 "Atmospheric Aerosols: Source/Air Quality Relationships" 30)

1982年10月 "Receptor Models Applied to Contemporary Pollution Problems"
31)

1985年 3月 "Receptor Methods for Source Apportionment—Real World Issues
and Apportions" 32)

またこの間、リセプターモデルの基本的構造や仮定、利点および欠点、モデルの有用性・応用性および限界、問題点などについてレビューした報告も多数報告されている³³⁻³⁹⁾。Table 2.2 はリセプターモデルの代表的な研究について、その概要をまとめたものである^{28, 48-77)}。以下、リセプターモデルによる発生源解析例、ならびに新たに提案されたモデルについて概説する。

2.3.1 リセプターモデルによる解析例

リセプターモデルの研究は、主として各都市における粒子状汚染の発生源解析に利用されてきたが、最近では視程障害^{73, 78, 79)}、あるいは炭素含有粒子^{62, 80-85)}やPb粒子⁸⁶⁾、長距離輸送起源の硫酸塩粒子^{47, 87-98)}など特定の粒子状物質、さらにはガス状物質に着目した発生源解析も数多く見られる。

Dzubay⁴²⁾は、St.Louis 内外の 10 RAPS 観測所において、微小(0.1-2.4 μm)、粗大(2.4-20 μm) 粒子別に測定された元素データを用い、各 RAPS 地点での発生源寄与を推定した。粗大粒子では、土壌粒子が、一方微小粒子では硫酸塩粒子のような2次粒子が支配的となる傾向を報告した。

Dzubay et al.⁵⁴⁾は、1982 年 Philadelphia 市内の3地点で、1ヶ月間、12時間間隔で156組の粗大・微小粒子(2.5 μm 分級)別サンプルを捕集し、主要イオンと金属元素濃度を分析した。この解析結果によれば、硫酸塩とそれに関連したイオン類の寄与率は、10 μm 以下の粒子の全重量の49~55%を占め、都市域における2次粒子の重要性を指摘した。なお、土壌発生源の寄与率は17~24%で他都市と同程度であったが、自動車発生源の推定寄与率は、4~6%と小さかった。

Malm et al.⁷⁰⁾は、流跡線法と主成分分析法を併用して、グランドキャニオン国立公園内での視程減少の原因となる発生源域を調べた。この研究では、流跡線解析をベースにして求められる高濃度に寄与する各発生源域のポテンシャルを潜在的発生源寄与率(PSCF)と定義し、PSCF に対する主成分を求め、その対応地域

Table 2.2 Receptor model application studies

Researcher	Ref.	Area	Particle Size μm	etc.
(CMB Method)				
Miller, et al.(1972)	28	Pasadena, Cal		
Gatz(1975)	40	Chicago		
Kowalczyk, et al.(1978)	41	Washington,D.C.		
Dzubay(1980)	42	St.Louis	2.4	RAPS Site
Mizohata(1981)	43	Osaka Prefecture		
Gordon, et al.(1981)	44	Washington.D.C.		
Core, et al.(1981)	45	Portland,Oregon	2.5	
DeCesar, Cooper(1982)	46	Portland,Oregon		Compare with TTFA
Liljestrand(1982)	47	South California		Oik
Naitou(1983)	48	Chiba Prefecture	3 steps	
Davis(1984)	49	Denver	2.5	CMB(EV)
Iwamoto, et al.(1985)	50	Omuta		
Miller, et al. (1986)	51	Brazil	2.5	
Mangelson, et al.(1986)	52	Portland,Oregon		Short Period
Scheff, Wadden(1986)	53	Chicago,etc.	2.0	
T.G.Dzubay, et al.(1988)	54	Philadelphia	PM10	CMB and MLR
I.Olmez, et al.(1988)	55	Philadelphia	<2.5,2.5-10	CMB
S.A.Batterman, et al.(1988)	56	Philadelphia	<2.5,2.5-10	Crustal Profiles
(Multivariate method)				
Hopke, et al.(1976)	57	Boston		
Alpert, Hopke(1980)	58	Boston		TTFA
Lewis, Macias(1980)	59	Charleston,WV	3.5	
kleinman, et al.(1980)	60	New York		
Quimette, et al.(1981)	61	Chaina Lake, Cal.	2.0	Visibility
Daisey, Kneip(1981)	62	New York	3.5	Organic Comp.
Alpert, Hopke(1981)	63	St.Louis	2.4	TTFA
Daisey(1982)	64	New York	3.5	Polycyclic aromatic HC
Liu, et al.(1982)	65	St.Louis	2.4	TTFA
DeCesear, Cooper(1982)	46	Portland,Oregon	2.5	TTFA
Stevens, et al.(1984)	66	Shenandoah Valley	2.5	Visibility
Wolff, Korsog(1985)	67	Detroit	2.5	APCA
Thurston, Spengler(1985)	68	Boston	2.5	APCA
Siozawa, et al.(1985)	69	Tsukuba	8 steps	Seasonal Resolution
Malm, et al.(1986)	70	Grand Canyon	2.5	Regional Distr.
Wolff, Korsog(1986)	71	Detroit,etc.	2.5	
Crawley, Sievering(1986)	72	MAP3S/RAINE		Deposition
Lewis, et al.(1986)	73	Denver	2.5	Visibility
Morandi, et al.(1987)	74	Newark,NJ		
Kronborg, et al.(1987)	75	Copenhagen		Monthly Resolution
S.N.Chang, et al.(1988)	76	St.Louis		TTFA+Wind Trajectory
S.W.Rheingrover, G.E.Gordon (1988)	77	St.Louis		Wind Trajectory

を推定した。

Konborg et al.⁷⁵⁾ は、Copenhagen 市内における発生源寄与を F A / M R 法により推定し、寄与率の季節的変動を調べた。市内 5 測定局で 1983 年 1 年間に、1 日ごとに測定した濃度データを用い、5 発生源の月別寄与変動を推定した。

Chang et al.⁷⁶⁾ は、流跡線解析 (Wind-Trajectory Analysis) 法を応用することにより、サンプルを選定した上で T T F A (Target Transformation Factor Analysis) 法を適用し、発生源解析を行なった。T T F A法では、発生源プロファイルを再編し、より現実的な発生源プロファイルを作り直していくが、流跡線解析法を加味することにより、より精度の高い発生源解析が可能となり、またより完全な発生源プロファイルの再編が可能であると述べている。

Rheingrover and Gordon⁷⁷⁾ は、この流跡線解析法を発生源情報を得るために利用した。すなわち、風向別にエアロゾルを捕集・分析し、風向帯に入る主要発生源から排出される元素を抽出した。発生源の粒子組成は、各元素濃度の線型回帰より求め、鉄鋼工業、顔料工場、石油精製、肥料工場、自動車についての発生源プロファイルを得た。

2.3.2 リセプターモデルの発展

一方、解析法に対する新しい研究も数多く報告されてきた。Table 2.3 はリセプターモデルの解析法に関する研究を示したものである^{28, 58, 68, 91-99)}。

CMB法では、解析の対象とする元素数 m を、仮定する発生源数 q より多くとることにより (未知数の数 < 方程式の数) となり、これより最適解を求めて発生源の寄与率としている。最適解を求める手法としては最小二乗近似法が最もよく用いられている。

最小二乗近似における誤差分散は、一般にはリセプターでの測定値 x_i についての誤差分散 $\sigma_{x_i}^2$ が用いられている。Watson^{94, 95)} は、発生源プロファイル a_{ik} 中の誤差をも考慮して、 $\sigma_{x_i}^2$ の代わりに $(\sigma_{x_i}^2 + \sum \sigma_{a_{ik}}^2 \cdot f_k^2)$ で置き換えた Effective Variance CMB法を提案している。

Table 2.3 Mathematical theory studies of receptor model

Researcher	Ref.	Study Theory
Miller, et al.(1972)	28	Receptor Model, CMB(Chemical Mass Balance)
Kleinman, et al.(1980)	58	Factor Analysis/Multiple Regression
Henry(1977)	91	CMB(LP:Linear Programming)
Henry(1982)	92	CMB(RR:Ridge Regression)
Yamartino(1982)	93	Hybrid Receptor Model
Watson, et al.(1984)	94, 95	CMB(EV:Effective Variance)
Thurston, Spengler(1985)	68	APCA(Absolute Principal Component Analysis)
M.D.Cheng, P.K.Hopke	96	Linear programming method
Koutrakis, Splengler(1987)	97	SRFA(Specific Rotation Factor Analysis)
Keiding, Pedersen (1988)	98	R-Mode Factor Analysis
A.L.Dutot (1988)	99	Correspondence Analysis

連立方程式の最適解の求める方法は、最小二乗近似法以外にも種々あるが、逐次近似法や線型計画法 (Linear Programming) 法^{48, 96)}を用いた解析例もある。

多変量解析法による発生源解析では、因子分析法により Boston 地区の発生源種を同定した Hopke et al.⁵⁷⁾の研究をかわきりに、Table 2.2 にもみられるように広く利用されるようになった。モデルについては、因子分析法では発生源種の同定にとどまることから、近年は定量的な寄与率解析手法が多々提案されている。

1980年に Alpert and Hopke⁵⁸⁾は、因子分析法を発展させた T T F A (Target Transformation Factor Analysis) 法を発生源解析に応用し、Boston 地区における発生源種別汚染寄与率を求めた。また同年に Kleinman et al.⁶⁰⁾は因子分析と多重回帰分析とを組合せ、New York 市における発生源種別寄与率の推定を行い、F A / M R 法による定量的推定法を提案した。

1985年 Thurston and Spengler⁶⁸⁾は、主成分分析を基本として求めた絶対因子得点 (APCS) と多重回帰係数とを関連させて、発生源寄与率を定量化する A P C A (Absolute Principal Component Analysis) 法を提案した。また、1987年には Koutrakis and Spengler⁹⁷⁾は、各因子について発生源指標元素の負荷量が最大になるような斜交回転を加える S R F A (Specific Rotation Factor Analysis) 法により、発生源プロファイルと発生源寄与率とを推定する手法を導入し、Steuberville 市における18元素149サンプルのデータセットに適用した。

Tutot et al.⁹⁹⁾は、調和解析 (Correspondence Analysis) 法を発生源解析に応用した。発生源数は調和解析により、また発生源の化学組成プロファイルは各因子についての重心座標解析により決定した。

2.3.3 リセプターモデルの信頼性の研究

発生源や環境中におけるエアロゾル粒子の測定データを基にして解析を行うリセプターモデルでは、測定データに内在する誤差や発生源における排出状況の変動をはじめとして、解析の近似化やモデルの仮定などにより解析結果に誤差を伴う。1982年米国では、環境保護庁 (EPA) の企画の下に、各種リセプターモデルの信頼性を中心テーマとした大規模な研究調査、Quail Roost II を実施した。Quail Roost II を契機としてリセプターモデルの信頼性に関する研究が大きく進展した。

ここでは発生源や環境での粒子の測定データに内在する誤差や発生源での排出変動が、リセプターモデルの推定結果に及ぼす影響 (推定結果の信頼性) に関する研究についてまとめた。

1) 発生源プロファイルの整備

リセプターモデルCMB法をはじめリセプターモデルでは、発生源プロファイルとくに各発生源種に対応する指標元素に対する a_{ik} 値の精度は、解析結果に直接関係する重要な因子である。

発生源データ a_{ik} は、同一発生源種であっても施設や工程等の違いにより、また同一の排出源であっても季節や排出管理条件等により大きく変動する。Table 2.4 は、第1欄に掲げた発生源種の指標元素としてよく取り上げられる元素について、 a_{ik} 値を約30編の論文について調べた結果でその変動範囲を示したものである。

ここにみられるように、自然起源粒子の a_{ik} 値の変動は数倍程度であるのに対し、人工起源のそれは数十倍に及ぶものがある。したがって、リセプターモデルによる発生源解析では、リセプター周辺地域の発生源の特性をよくつかみ、解析結果の解釈にあたっては、発生源の排出変動についても十分考慮する必要がある。

現在米国ではEPAが中心となり精力的にリセプターモデル適用のための発生源データファイル、Source Profile Library の整備を進めている^{100,101)}。なお、このライブラリーでは基本フォーマットが定められ、またデータの精度や資料の内容量に応じA～Dランクが設けられている。

2) 測定値の誤差や変動と信頼性

リセプターモデルは、発生源ならびにリセプターでの測定値を基に発生源寄与を解析するものであるから、測定値に内在する誤差や発生源の変動が解析結果に及ぼす影響について評価することは重要である。

モデル解析の基本となる発生源やリセプターにおけるデータの採取にあたって

Table 2.4 Fluctuation range of indicator elements

Soucre Type	Element	Concentration(%)
Soil	Al	5.0 - 10.4
	Sc($\times 10^{-3}$)	0.7 - 1.5
Sea salt	Na	30.4 - 40.0
Oil combustion	V	0.92- 7.0
Refuse	K	0.87- 20.0
	Zn	0.37- 15.0
Iron	Fe	0.12- 38.7
	Mn	0.01- 10.6
Auto (Abroad)	Pb	1.36- 40.0
	Br	0.23- 10.0

はサンプリング法、分析法について十分検討し、利用するモデルに適した測定項目・条件を選定する必要がある¹⁰²⁾。Mangelson et al.⁵²⁾は、36組の4時間データセットを基に、サンプリング時間がCMB法の解析結果に及ぼす影響を調べ、CMB法により長期平均寄与を求める場合、サンプリング時間は解析結果に大きな影響を及ぼさないことを示した。

モデルの精度についての検討方法には、モデルの原理・仮定のチェック法、数値シミュレーション法など種々の方法があるが¹⁰³⁾、複数モデルによる相互比較法あるいは模擬データセットに対する解析結果の誤差評価法が主に用いられている手法である。複数モデルの相互比較による検討は後で詳述する Quail Roost II で大規模に行われた。

一方、模擬データを利用した信頼性の検討は、最近のリセプターモデルに関する中心的研究課題となっている。ランダム誤差を含む模擬データセットを利用した、CMB法^{46, 104-107)}、TTFA法^{46, 108, 109)}、PCA法¹⁰⁸⁾、FA/MR法^{74, 110)}などの信頼性の検討が報告されている。

Javitz¹⁰⁷⁾は、模擬汚染データを作りCMB法の信頼性を検討した。すなわち、発生源プロファイル中に日変動を与え、またリセプターでの測定データに誤差を加味し、それら日変動や測定誤差がCMB法による発生源種別寄与率解析に及ぼす影響をシミュレートした。発生源プロファイルの日変動が25%、測定誤差が10%であれば、平均的寄与率は絶対誤差50%の許容範囲内で解析できることを示した。

Hopke¹⁰⁹⁾は、TTFA法による発生源解析の信頼性についてレビューするとともに、模擬データセットを作成し、データ中に含まれる共直線性や不確かさが、TTFA法による発生源解析結果に及ぼす影響について検討した。発生源プロファイル中に共直線性や誤差が内在する場合、それらが正しい発生源数の同定や、発生源プロファイルの作成に影響を及ぼすことを示した。

これらリセプターモデルの信頼性に関する検討の中で、指摘されている問題点には、CMB法では重要な発生源を含まずに解析した場合、解析の対象となった発生源の寄与率は過大に評価される；本来独立として取り扱われるべき a_{ik} 内の2元素間に共直線性がある場合誤差の原因となる¹¹¹⁾、などがある。

3) Quail Roost II^{102, 112-116)}

Quail Roost II は米国EPAの企画により、各種リセプターモデルの解析結果を比較評価し、各モデルの信頼性について検討したプロジェクト研究である。すなわち、Houston市での粒子汚染実測データ、および拡散モデルを用いて作成したランダム誤差を含む模擬粒子汚染データに対し、9組の研究者グループがCM

B (Effective Variance), FA/MLR, TTFA法などを適用して同一のデータに対する発生源寄与率を推定し、その結果を相互に比較した。

実測データに対する8手法による解析結果では、主要な粒子発生源である2次生成硫酸塩粒子や土壌起源粒子の寄与は、30～40%の範囲でよい一致をみたが、自動車起源粒子の寄与率推定値は手法により大きく異なった。一方、模擬粒子汚染データに対する「真の発生源寄与率」の再現性を調べた7手法による推定結果では、いずれも factor 2 以内で真の発生源寄与率と一致することが確かめられた。

これらの結果を基に、粒子状物質に対する発生源寄与推定において、その信頼性を高めるために望まれる条件、例えば、リセプターモデル解析用試料として望ましい試料採取条件＝時間帯区分や試料数(40サンプル以上)、微小・粗大粒子別捕集の必要性、あるいは必要な測定項目・測定条件の提言を行っている。

2.3.4 リセプターモデルとソースモデルの併用

粒子状物質の環境アセスメントは基本的には、ソースモデルに頼らざるを得ないが、粒子状物質の発生源が多岐にわたり、しかも発生機構が極めて複雑であることから、ソースモデルのみでは十分な精度は望めない。

Core et al.^{45, 117)} は、Portland での粒子汚染解析にソースモデルとリセプターモデルとを併用し、粒子濃度予測の改善を試みた。すなわち、CMB法により求められた発生源別寄与濃度に基づいて発生源排出目録を修正し、修正した目録に対しソースモデルで粒子濃度を予測したものである。

米国環境保護庁では、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子 PM_{10} の発生源推定に、CMB法と拡散モデルを併用することを推奨し、またCMB解析用ソフトウェアを提供して、CMB法の適用、解析結果の信頼性向上のために必要な手順について示している¹¹⁸⁾。

参考文献

1. 環境庁大気保全局大気規制課：一般環境大気測定局測定結果報告(1975-1984年)
2. J.T. Peterson and C.E. Junge：in "Mans Impact on the Climate (ed.,

- W.H. Mathews, et al.)", p.310, MIT Pr. (1971)
3. G.M. Hidy and R.J. Brock : Proc. 2nd Int. Clean Air Congr., p.1088 (1970)
 4. S.S. Butcher and R.J. Charlson : in "Air Pollution Control Pt. III (ed. W. Struass)", p.220, John. Wiley (1978)
 5. E. Robinson, R.C. Robbins and P.E. Fennelly : J. Air Poll. Control Assoc., 25, 697 (1975)
 6. G.T. Wolff, et al. : Atmos. Environ., 15, 2485-2502 (1981)
 7. S. Kadowaki : Atmos. Environ., 10, 39 (1976)
 8. 日本アイソトープ協会 : 放射化分析による環境調査—微量、多元素同時分析の手法 (1979)
 9. D.L. Johnson : Atmos. Environ., 18, 1539 (1984)
 10. G. Gartrell Jr and S.K. Freidlander : Atmos. Environ., 9, 9 (1975)
 11. T.B. Johnsson, R. Akselsson and S.A.E. Johansson : Nuclear. Instr. and Methods in Physics Research, 84, 141-143 (1970)
 12. 永見康二、村松富美雄 : 大気汚染研究、10、49-56 (1975)
 13. P.O. Waner : Analysis of Air Pollutants, A Willey-Interscience Publication (1976)
 14. E.R. Crutcher : in "Receptor Applied to Contemporary Pollution Problems" (ed.APCA), p.266 (1982)
 15. J.E. Post and P.R. Buseck : Environ. Sci. & Tech., 18, 39 (1984)
 16. A.C. Thompson : same as Ref.14, pp.72-83 (1982)
 17. B.L. Davis : ibid, pp.84-95 (1982)
 18. J.A. Cooper, L.A. Currie, G.A. Kluoda : Environ. Sci. & Tech., 15, 1045-1050 (1981)
 19. F. Adams and P. Van Espan : Atmos. Environ., 17, 1521 (1983)
 20. H. Sievering, et al. : Atmos. Environ., 14, 39 (1980)
 21. V.A. Dutkiewicz, et al. : Atmos. Environ., 21, 1033 (1987)
 22. C.S. Hwang : same as Ref.14, pp.317-337 (1982)
 23. M.L. SanchezGomez and M.C. Ramos. Martin : Atmos. Environ., 21, 1521 (1987)
 24. D.A. Saucy, J.R. Anderson and P.R. Buseck : Atmos. Environ., 21, 1649 (1987)
 25. P.H. Weiner, et al. : J. Phys. Chem., 74, 4537-4752 (1970)
 26. P.K. Hopke : Annals New York Acad. Sci., 338, pp.103-115 (1980)

27. E.R. Malinowski and M. McCue : Analytical Chem., 49, 284-287 (1977)
28. M.S. Miller, S.K. Friedlander and G.M. Hidy : J. Colloid Interface Sci., 39, 165-176 (1972)
29. T.J. Kneip and P.J. Liroy (Ed.) : Annals New York Acad. Sci., 338, pp.103-115 (1980)
30. E.S. Macias and P.K. Hopke (Ed.) : Atmospheric Aerosol: Source/Air Quality Relationship, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. (1981)
31. The Air Pollution Control Association (Ed.) : same as Ref.14 (1982)
32. T.G. Pace (Ed.) : Receptor Models for Source Apportionment-Real World Issue and Applications, Air Poll. Control Assoc. Pittsburgh (1986)
33. G.E. Gordon : Environ. Sci. & Tech., 14, 792-800 (1980)
34. J.A. Copper and J.G. Watson : J. Air Poll. Control Assoc., 30, 1116-1125 (1980)
35. G.E. Gordon : Annals New York Acad. Sci., 338, pp.93-102 (1980)
36. J.G. Watson : same as Ref.14, pp.6-17 (1982)
37. T.G. Pace : ibid, pp.18-28 (1982)
38. J.G. Watson : J. Air Poll. Control. Assoc., 34, 619-623 (1984)
39. 笠原三紀夫、高橋幹二、島田 学 : 大気汚染学会誌, 19, 337-358 (1984)
40. D.F. Gatz : Atmos. Environ., 9, 1-18 (1975)
41. G.S. Kowalczyk, et al. : ibid, 12, 1143-1153 (1978)
42. T.G. Dzubay : Annals New York Acad. Sci., 338, pp.126-144 (1980)
43. 溝畑 朗 : 都市大気エアロゾル粒子の性状と発生源の同定に関する基礎的研究、京大博士論文 (1981)
44. G.E. Gordon, et al. : same as Ref.30, pp.51-74 (1981)
45. J.E. Core, P.L. Hanrahan and J.A. Copper : ibid, pp.107-123 (1981)
46. R.T. DeCesar and J.A. Copper : same as Ref.14, pp.127-140 (1982)
47. H.M. Liljestrang : ibid, pp.212-223 (1982)
48. 内藤季和ほか : 千葉県公害研究所報告, 15, 41-55 (1983)
49. B.L. Davis : Atmos. Environ., 18, 2197-2208 (1984)
50. 岩本真二ほか : 大気汚染学会誌, 20, 286-300 (1985)
51. E.A. Miller, et al. : same as Ref.32, pp.23-36 (1986)
52. N.F. Mangelson, et al. : ibid, pp.37-45 (1986)
53. P.A. Scheff and R.A. Wadden : ibid, pp.78-93 (1986)
54. T.G. Dzubay, et al. : Environ. Sci. & Tech., 22, 46-52 (1988)

55. I. Olmez, et al. : J. Air Poll. Control Assoc., 38, 1392-1402 (1988)
56. S.A. Batterman, et al. : Atmos. Environ., 22, 1821-1828 (1988)
57. P.K. Hopke, et al. : Atmos. Environ., 10, 1015-1025 (1976)
58. D.J. Alpert and P.K. Hopke : ibid, 14, 1137-1146 (1980)
59. C.W. Lewis and E.S. Macias : Atmos. Environ., 14, 185-194 (1980)
60. M.T. Kleinman, et al. : Environ. Sci. & Tech., 14, 62-65 (1980)
61. J.R. Ouimette, R.C. Flagan and A.R. Kelso : same as Ref.30, 125-156 (1981)
62. J.M. Daisey and T.J. Kneip : ibid, 197-221 (1981)
63. D.J. Alpert and P.K. Hopke : Atmos. Environ., 15, 675-687 (1981)
64. J.M. Daisey : same as Ref.14, 348-357 (1982)
65. C.K. Liu, et al. : Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 43, 314-318 (1982)
66. R.K. Stevens, et al. : Atmos. Environ., 18, 261-272 (1984)
67. G.T. Wolff and P.E. Korsog : ibid, 19, 1399-1409 (1985)
68. G.D. Thurston and J.D. Spengler : ibid, 19, 9-25 (1985)
69. 浮遊粒子状物質発生源寄与率推定モデル(リセプターモデル)の開発研究報告書、早稲田大学理工学研究科産業公害研究室 (1986)
70. C. Malm, C.E. Johnson and J.F. Bresch : same as Ref.32, pp.127-148 (1986)
71. G.T. Wolff and P.E. Korsog : ibid, pp.175-193 (1986)
72. J. Crawley and H. Sievering : Atmos. Environ., 20, 1001-1013 (1986)
73. C.W. Lewis, et al. : Environ. Sci. & Tech., 20, 1126-1136 (1986)
74. M.T. Morandi, et al. : Atmos. Environ., 21, 1821-1831 (1987)
75. D. Kronborg, et al. : ibid, 21, 1877-1889 (1987)
76. S.N. Chang, et al. : Aerosol Sci. & Tech., 8, 63-80 (1988)
77. S.W. Rheingrover and G.E. Gordon : ibid, 29, 61 (1988)
78. G. Gartrell.Jr. and S.K. Friedlander : Atmos. Environ., 9, 279-299 (1988)
79. S.K. Friedlander : same as Ref.30, pp.1-19 (1981)
80. R.A. Hites : same as Ref.30, pp.187-268 (1981)
81. J.A. Cooper, et al. : Environ. Sci. & Tech., 15, 1045-1050 (1981)
82. S. Pratsinis, et al. : J. Air Poll. Control Assoc., 34, 643-650 (1980)
83. J.S. Gaffney, et al. : Aerosols, Elsevier, 356-358 (1984)
84. J.A. Currie : ibid, 375-378 (1984)

85. J.J. Shah et al. : J. Air Poll. Control Assoc., 35, 541-544 (1985)
86. J.E. Houck : same as Ref.14, pp.34-45 (1982)
87. P.J. Samson : ibid, 189-199 (1982)
88. M.A. Stafford and H.M. Liljestrang : ibid, 200-211 (1982)
89. S.G. Tuncel, et al. : same as Ref.32, 116-126 (1986)
90. G.D. Thurston and P.J. Liroy : Atmos. Environ., 21, 687-698 (1987)
91. R.C. Henry : Ph.D.Thesis, Oregon Graduate Center (1977)
92. R.C. Henry : same as Ref.14, pp.141-157 (1982)
93. R.J. Yamartino : ibid, pp.285-295 (1982)
94. J.G. Watson, et al. : Atmos. Environ.,18, 1347-1355 (1984)
95. J.G. Watson : Ph.D. Thesis, Oregon Graduate Center (1979)
96. M.D. Cheng and P.K. Hopke : Aerosols, Elsevier, pp.363-366 (1984)
97. P. Koutrakis and J.D. Spengler : ibid, 21, 1511-1519 (1987)
98. K. Keiding and J. Pedersen : Atmos. Environ., 22, 763-767 (1988)
99. A.L. Dutot, et al. : Atmos. Environ., 22, 1737-1743 (1988)
100. J.E. Core, J.J. Shah and J.A. Copper : Receptor model Source Composition Library, EPA-450/4-85-002, U.S. EPA (1984)
101. J.E. Core, J.J. Shah and D. Safriet : same as Ref.32, pp.1-8 (1986)
102. G.E. Gordon, et al. : Atmos. Environ., 18, 1567-1582 (1984)
103. H.S. Javitz and J.G. Watson : same as Ref.32, pp.161-174 (1986)
104. 山本 晋保か : 公害, 21, 83-95 (1986)
105. M.D. Cheng and P.K. Hopke : same as Ref.32, pp.94-104 (1986)
106. D.H. Lowenthal and et al. : Atmos. Environ., 21, 501-510 (1987)
107. H.S. Javitz : Atmos. Environ., 22, 2309-2322 (1988)
108. D.H. Lowenthal and K.A. Rahn : ibid, 21, 2005-2013 (1987)
109. P.K. Hopke : Atmos. Environ., 22, 1777-1792 (1988)
110. K. Ito, T.J. Kneip and P.J. Liroy : ibid, 20, 1433-1440 (1986)
111. G.D. Thurston and P.J. Liroy : Atmos. Environ., 21, 687-698 (1987)
112. R.K. Stevens and T.G. Pace : ibid, 18, 1499-1506 (1984)
113. R.C. Henry, et al. : ibid, 18, 1507-1515 (1984)
114. L.A. Currie, et al. : ibid, 18, 1517-1537 (1984)
115. D.L. Johnson, et al. : ibid, 18, 1539-1553 (1984)
116. T.G. Dzubay, et al. : ibid, 18, 1555-1556 (1984)
117. J.E. Core, et al. : J. Air Poll. Control Assoc., 32, 1142-1147 (1982)

118. "Protocol for Applying and Validating the CMB Model," U.S.EPA,
EPA-450/4-87-010, May (1987)

3. CMB法による発生源寄与率推定法とその信頼性

大気汚染物質の環境影響評価や大気環境管理に当たっては、発生源における汚染物質の排出強度と環境中の対象地点(リセプター)での濃度との関連性“ソース・リセプター相関”を正しく把握することが基本的要件となる。第2章で述べたように、ソース・リセプター相関の解析には、大気拡散モデルやリセプターモデルが利用される。本章では、リセプターモデル中最も広く利用されているCMB (Chemical Mass Balance) 法について概観し、次にCMB法による解析結果の信頼性について検討した。

3.1 CMB法による発生源寄与率推定法

Miller, et al.¹⁾により提案されたCMB法は、リセプターにおいて分析された大気エアロゾル粒子の化学成分データと、発生源における排出エアロゾル粒子の化学成分データ(ソースプロファイル)を基に、各化学成分についての質量収支式を立て、それらの線型方程式に対する最尤値を求めることにより、発生源の寄与率を定量的に評価する手法である。CMB法は、事前に対象地域の発生源情報と、それらの発生源に対するソースプロファイルを必要とするが、数学的取り扱いが比較的簡単で、しかも1サンプルごとに定量的な発生源寄与を求めることができることから、リセプターモデル中でも最も広く利用されている解析手法である。

測定地点における化学成分のデータと発生源のソースプロファイルは、CMB法の基本的データであり、計算を行なうためには事前に用意する必要がある。CMB法は拡散モデルと同様に、発生源から放出される物質が大気中で保存されるという仮定を持つ。CMB法²⁻⁴⁾は、次のように表わされる。

$$X_i = \sum_{k=1}^q a_{ik} \cdot f_k \quad (3.1)$$

ここで、 X_i は化学元素成分*i*の環境中での濃度で、 a_{ik} は発生源*k*における化学元素成分*i*の成分比を意味し、発生源プロファイルと呼ばれる。 q は仮定される発生源の数である。なお、解析に用いる元素としては各発生源を推定するこ

とができる元素を選定する必要があるが、このような元素は指標元素と呼ばれる。対象元素数 m を q より多くとれば未知数より方程式の数の方が多く、一般的には発生源 k の汚染寄与 f_k は最小二乗近似で求めることができる。最小二乗法は発生源データ a_{ik} に誤差がなく、 X_i の測定に及ぼす誤差は互いに独立でかつ正規分布に従う (誤差分散 σ_{xi}^2) ものとなれば

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(X_i - \sum_{k=1}^q a_{ik} \cdot f_k)^2}{\sigma_{xi}^2} \quad (3.2)$$

で定義される χ^2 を最小とする f_k を求める方法である。

しかし、ここでは σ_{xi} は未知であるので、上述した最小二乗法を測定濃度と予測濃度との差の重みつき二乗和を最小にするものと考え、濃度値の小さい元素の情報も失われないように重みを X_i として、

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(X_i - \sum_{k=1}^q a_{ik} \cdot f_k)^2}{X_i^2} \longrightarrow \text{Min} \quad (3.3)$$

とする計算を行う。

3.2 CMB法における信頼性の解析

発生源や環境中における粒子状物質の測定データを基に解析を行うリセプターモデルでは、測定データに内在する誤差や解析の近似化、モデルの仮定などにより解析結果に誤差を伴う。したがって、推定された寄与率がどの程度の信頼性を持つかを検討することはリセプターモデルにより発生源の寄与を評価する上で重要なことである。したがって、リセプターモデルによる推定結果の実用性を高めるためには、その信頼性について評価することが必要となる。

リセプターモデルの解析に当たっては解析の際、用いるデータは粒子状物質の発生源での測定データとリセプター地点での測定値である。一般的に測定値には系統誤差 (Systematic Error) とランダム誤差 (Random Error) の成分が含まれている。測定値に含まれている誤差の発生原因は

- 1) 発生源プロファイルは一定ではない

2) 粒子状物質の化学成分分析の時生じる分析上の誤差

3) データを処理する時の統計的に発生する誤差

などが考えられる。

信頼性の検討では、発生源データの変動範囲を知るため、Source Libraryを様々な文献と実測定から集めて整理した。しかしながら、発生源プロファイルデータを得ることは容易なことではなく、現実的にはごく限られた測定データ、文献データを基に解析する場合が多い。この測定データから指標元素の現実的な濃度変動範囲を考慮して寄与の変動を調べた。

ここではリセプターモデルの解析力あるいは信頼性を試みる一つのアプローチとして、CMB法を基に、その誤差による発生源寄与推定結果に及ぼす影響について計算機シミュレーションを行った。信頼性の解析では、発生源プロファイル変動、ならびに発生源やリセプターでの粒子測定データに含まれる測定誤差が、粒子状物質の汚染寄与率推定に及ぼす影響について、シミュレーション法により検討した。

3.2.1 信頼性の解析方法

Fig.3.1 は信頼性の解析手順を示したものである。その概要は以下の通りである。まず、ある発生源プロファイルデータ A^* に対する模擬的な「真の」粒子濃度データ X^* 、及びそれに対応する「真の」寄与率 F^* をソースモデルを利用して作成する。次に、この A^* や X^* に種々の大きさの測定誤差あるいは変動を与え、これら測定誤差や変動を持つデータ A 、 X に対しCMB法を適用し、発生源種別の汚染寄与率 F を推定する。次に、 F と F^* とを比較対比し、発生源データや粒子濃度データに内在する測定誤差や排出変動が、CMB法による寄与率推定に及ぼす影響、すなわちCMB法の信頼性、について評価する。

3.2.2 「真の」粒子濃度データ X^* の作成と「真の」発生源種別寄与率 F^* の算定

まず、対象地域内における模擬粒子発生源目録を設定する。この目録中には発生源の位置や排出強度、排出条件、基準とする発生源プロファイル $A^* = [a_{ik}^*]$ などが含まれる。次にこの粒子発生源目録と気象データを基に拡散モデルを用いて、ある期間・あるリセプター地点（これをサンプル j とする）における、発生源 k に由来する化学成分 i についての模擬的な濃度 C_{ijk}^* を求める。この C_{ijk}^* を全ての発生源について加え合わせることで、実際に環境中で測定される濃

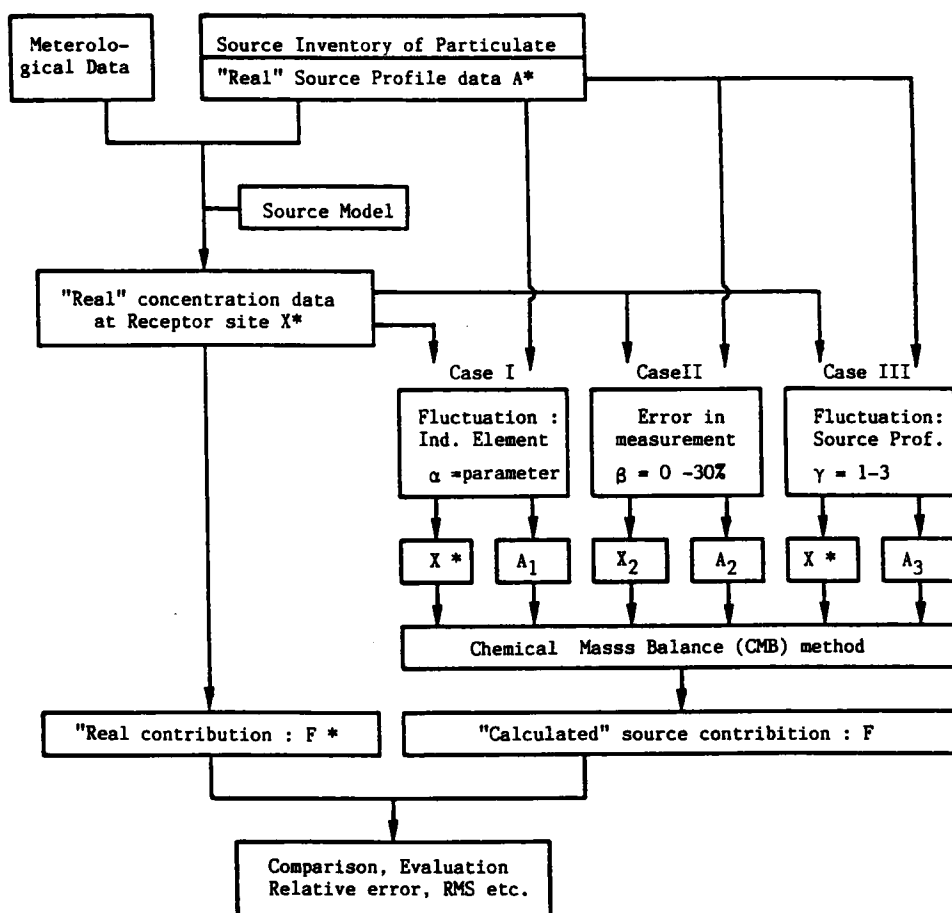


Fig.3.1 Schematic flow diagram of reliability analysis of CMB method.

度としての、サンプル j についての化学成分別濃度=「真の」粒子濃度データ $X^* = [x_{ij}^*]$ が求められる。すなわち、

発生源プロファイル $A^* = [a_{ik}^*]$
 \downarrow (拡散モデル)

サンプル j の濃度 C_{ikj}^*

真の粒子濃度データ $X^* = [x_{ij}^*] = [\sum_k C_{ikj}^*]$

サンプル j に対する「真の」発生源種別寄与率 F^* は、発生源種別粒子濃度 C_{kj}^* の全粒子濃度 C_j^* に対する比として求められる。すなわち、

$$\text{発生源種別粒子濃度} \quad C_{kj}^* = \sum_i C_{ikj}^*$$

$$\text{全粒子濃度} \quad C_j^* = \sum_k C_{kj}^*$$

$$\text{真の発生源種別寄与率} \quad F^* = [f_{kj}^*] = C_{kj}^* / C_j^*$$

本研究では、具体的には次の様な条件に対する C_{ikj}^* を作成した。対象地区は $6\text{ km} \times 6\text{ km}$ の正方形とし、地域内を 250 m メッシュに分割した。発生源および対象となるリセプターは格子点上にあるものとし、各リセプターについて発生源種別・元素別粒子濃度を計算した。対象地域内に存在する発生源種としては、土壌 (Al, Sc)、自動車 (Pb, Br)、廃棄物焼却場 (K, Zn)、海塩 (Na)、石油燃焼 (V)、鉄鋼工業 (Fe, Mn) の6種を仮定し、()内の元素を各発生源種の指標元素とした。これらの発生源種から排出される粒子中の元素濃度 A^* は、Al, Br, Fe, K, Mn, Na, Pb, Sc, V, Zn の10元素について Table 3.1 のように設定した。このうち土壌、自動車、廃棄物焼却場、石油燃焼、鉄鋼工業の数値については溝畑⁵⁾の文献値を用い、海塩の数値は海水の元素組成比⁶⁾から定めた。ただし、自動車の Pb, Brについては、日本における有鉛ガソリン車の比率が極めて低いことから、ここでは報告値より1~2オーダー低い値とした。従って、Table 3.1 の発生源プロフィールからも明かな様に、Pb, Brを自動車の指標元素として考えることには無理があると思われるが、本研究では、Pb, Brの指標元素としての有意性に着目して解析を行なうこととする。

Table 3.1 Source profile data used in reliability analysis of CMB model (g/g-SPM)

	Soil	Auto	Refuse	Marine	Oil	Iron
Al	6.80-2	1.60-3	4.20-3	0.29-6	2.10-3	1.00-2
Br	1.30-6	2.60-4	8.20-4	1.88-3	8.50-6	1.40-4
Fe	3.80-2	3.80-3	6.10-3	0.29-6	4.60-3	1.60-1
K	1.60-2	7.80-4	2.00-1	1.10-2	8.50-4	1.30-2
Mn	7.90-4	2.00-5	3.30-4	0.58-7	1.20-4	2.20-2
Na	1.30-2	3.00-4	1.20-1	3.04-1	1.00-2	1.40-2
Pb	0.00-1	1.10-3	1.70-2	0.29-8	3.30-4	1.40-2
Sc	8.50-6	0.28-6	0.46-6	0.12-8	0.92-7	1.30-6
V	6.00-5	2.50-6	2.70-5	0.58-7	9.20-3	1.30-4
Zn	2.90-4	1.60-3	2.60-2	0.29-6	4.00-4	5.20-2

(6.80-2 Means 6.80×10^{-2})

環境における大気汚染物質濃度は、発生源位置と共に汚染物質排出強度Qや排出条件（排出高度H、排ガス温度T）、気象条件（風向、風速、大気安定度）によって変わる。そこで粒子状物質模擬発生源目録として、各発生源種の位置、排出条件Q、H、Tを Fig.3.2, Table 3.2 の様に設定した。また Fig.3.2 には、対象とした4リセプター地点の位置についても示してある。気象データとしては、1年間にわたり大阪市近郊で測定された風向、風速、放射収支量の1時間値を基に、風速・大気安定度・風向別気象パターンに分類したものをを用いた。

これらの発生源目録、気象データを基に、「窒素酸化物総量規制マニュアル」に概ね基づいた方法により、Fig.3.2 に示した4リセプター地点での1ヶ月平均濃度としての1年間各12個の C_{ijk} ($j=1\sim48$) 値を計算し、これより X^* 、 F^*

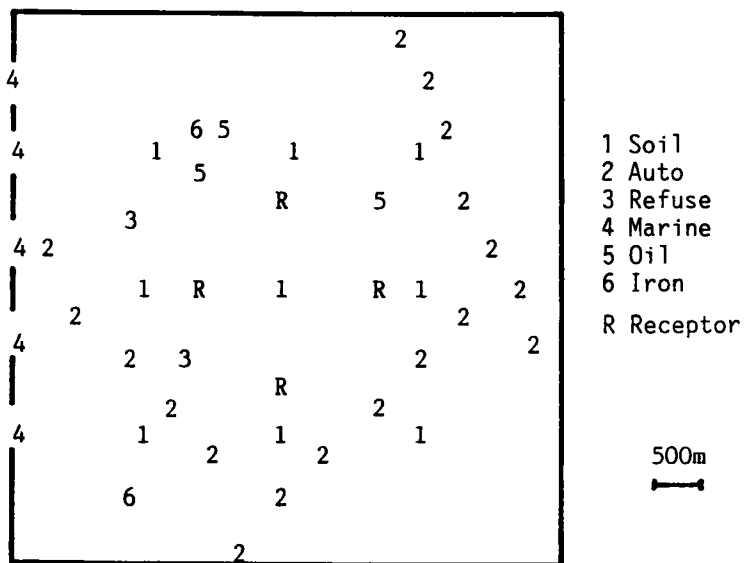


Fig.3.2 Location of sources for simulation

Table 3.2 Release conditions of each source to calculate environmental concentrations

Source type	Emission rate Q (mg/s)	Stack Height H (m)	Temperature T (°C)
Soil	1.02-3.40	10	15
Marine	14	50	15
Automobile	1.00-3.85	10	15
Refuse	65-70	50	100
Oil	390-660	150-200	200
Iron	650-750	200	100

を算定した結果を用いた⁷⁾。

3.2.3 測定誤差、変動を含むデータA、Xの作成と寄与率Fの算定

発生源データA^{*}や粒子濃度データX^{*}に測定誤差を、または発生源データA^{*}に排出変動を与え、測定誤差や変動を含むデータA、Xに対し、CMB法により発生源種別寄与率Fを計算した。なお、これらの解析に先立ち、各発生源種中の指標元素濃度が変動した場合の、発生源寄与解析に及ぼす基本的な影響について検討した。以下、指標元素濃度の変動に関する検討をCase I、測定誤差に関する検討をCase II、発生源の排出変動に関する検討をCase IIIとする。

1) 指標元素濃度の変動 Case I

まず、最も基本的な問題として、発生源種kの指標元素濃度の大きさが、寄与率推定に及ぼす影響について調べた。Table 3.3は、第1欄に掲げた発生源種の指標元素として、よく取り上げられる元素について、 a_{ik} 値を約30編の論文について調べた結果で、その変動範囲を示したものである。これらの変動範囲を考慮して、Table 3.1に示したA^{*}中の発生源種kの指標元素濃度に、下記に示した倍率 α を掛けて求めた発生源プロファイルをA₁とした。このA₁とX^{*}に対しCMB法を適用し発生源種別寄与率を求め、その寄与行列をF₁=[f_{kj}]とした。

土壌 (Al,Sc: $\alpha=0.5\sim2$)	海塩 (Na: $\alpha=0.5\sim2$)
自動車 (Pb,Br: $\alpha=0.5\sim20$)	廃棄物焼却場 (K,Zn: $\alpha=0.1\sim5$)
石油燃焼 (V: $\alpha=0.1\sim10$)	鉄鋼業 (Fe,Mn: $\alpha=0.1\sim5$)

Table 3.3 Standard concentration and fluctuation range of indicator elements selected in this study

Source type	Indicator Element	Concentration	
		Standard Value	Fluctuating Range
Soil	Al	6.8	5.0 -11.0
	Sc($\times 10^{-3}$)	0.85	0.7 - 1.5
Marine	Na	30	30 -40
Oil	V	0.92	0.92- 7.0
Refuse	K	20	0.87-20
	Zn	2.6	0.37-15
Iron	Fe	16	0.12-39
	Mn	2.2	0.01-11
Automobile	Pb	0.11	1.4 -40
	Br	0.026	0.23-10

2) 発生源データおよび粒子濃度データへの測定誤差の付加 Case II

発生源データ A^* ならびに 3.2.2 で求めた粒子濃度データ X^* の各要素に、それぞれ設定した大きさの測定誤差 β ($\beta_1, \beta_2\%$) と正規乱数との積で与えられるランダム誤差を加算し、模擬的誤差を含む発生源データ A_2 、粒子濃度データ X_2 を作成した。すなわち、行列 A_2 、 X_2 の要素 a_{ik} 、 x_{ij} を次のように求めた。

$$a_{ik} = a_{ik}^* \{1 + (\beta_1/100) \varepsilon\} \quad (3.4)$$

$$x_{ij} = x_{ij}^* \{1 + (\beta_2/100) \varepsilon'\} \quad (3.5)$$

ここで ε 、 ε' は平均が 0、標準偏差が 1 となるような正規乱数である。 β_1 、 β_2 を 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30% とし、これらの誤差を含むデータを各 30 個ずつ作成し、それぞれ $A_2(1), \dots, A_2(30)$, $X_2(1), \dots, X_2(30)$ とした。なお測定誤差については、発生源データだけに誤差 β_1 を与えた場合 (Case II-1)、粒子濃度データだけに誤差 β_2 を与えた場合 (Case II-2)、両者に同じ大きさの誤差 β_1, β_2 を与えた場合 (Case II-3) の 3 ケースについて検討した。すなわち、Case II-1 では $A_2(p)$, X^* , Case II-2 では A^* , $X_2(p)$, Case II-3 では $A_2(p)$, $X_2(p)$ の各組合せに対し CMB 法を適用し、得られた発生源寄与行列を $F_2(p) = [f_{kj}(p)]$ ($p=1, 2, \dots, 30$) とした。

3) 発生源データへのランダム排出変動の付加 Case III

発生源データ A^* は、同一発生源種であっても、また同一の排出源であっても季節や排出管理条件等により大きく変動する。ここでは、これらの排出変動が対数正規分布に従うものと考え、 A^* に次式で表わされるランダム変動を与えた発生源プロフィールを各 30 個作成し、それぞれ $A_3(1), \dots, A_3(30)$ とした。

$$a_{ik} = a_{ik}^* \cdot \gamma^{\varepsilon''} \quad (3.6)$$

(ここで、 ε'' = 正規乱数、 γ = 変動指数)

この $A_3(p)$ と X^* とから CMB 法により発生源寄与率を求め、寄与行列を $F_3(p) = [f_{kj}(p)]$ ($p=1, 2, \dots, 30$) とした。変動指数 (Fluctuation factor: γ) は、現実的な変動範囲を考慮して 3 以下とし、 $\gamma = 1.1, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0$ について検討した。ただし、土壌、海塩発生源については、前述のように α

値にもみられるような変動が小さいことから、他の発生源に対する γ 値が1.5 以上の場合でも、この2発生源については $\gamma = 1.5$ とした。なお、 $\gamma = 3.0$ における実質的な変動範囲はおおよそ0.1~10程度である。

3.2.4 CMB法による発生源寄与率の推定

発生源別汚染寄与率は、発生源プロファイルとリセプターでの粒子の化学組成とを対照し、最小二乗法を用いて両者のマスバランスをとることにより決定した。最小二乗近似においては、前述した6発生源、10元素のデータを使用した。

3.2.5 信頼性の評価方法

指標元素濃度の変動、あるいはランダムな測定誤差や排出変動に対する発生源寄与率推定の信頼性は、以下のような方法により評価した。

1) 指標元素濃度の変動に対する評価

指標元素濃度の変動の影響は、各変動値を含む発生源プロファイルを用いて、3.2.2 で求めた48個のサンプル x_{ij}^* ($j=1-48$) に対しそれぞれ計算した発生源別寄与率の各平均値を、変動値の関数として求め評価した。

2) ランダムな測定誤差や排出変動に対する評価

測定誤差や排出変動を含むデータを基に、推定された発生源種別寄与率 F と、「真の」寄与率 F^* との適合度を評価するために、相対寄与率推定誤差 E および二乗平均誤差 RMS を次の様に定義し、信頼性についての定量的な検討を行った。

まず、各サンプルに対する発生源種別の寄与率推定において、ランダム誤差やランダム変動に起因して生じる平均的(30回繰り返しによる)な相対誤差 E_{kj} を、

$$E_{kj} = \frac{1}{30} \sum_p \frac{f_{kj}(p) - f_{kj}^*}{f_{kj}^*} \times 100 (\%) \quad (3.7)$$

と定義すれば、発生源種ごとのサンプルについての平均的な相対寄与率推定誤差 E_k とその標準偏差 σ_{ek} は、

$$E_k = \sum_j E_{kj} / J \quad (J=48) \quad (3.8)$$

$$\sigma_{ek} = \{ \sum_j (E_{kj} - E_k)^2 / (J - 1) \}^{1/2} \quad (3.9)$$

したがって、総合的に評価した相対寄与率推定誤差 E およびその標準偏差 σ_e は、

$$E = \sum_k E_k / K = \sum_j E_{kj} / (K \cdot J) \quad (3.10)$$

$$\sigma_e = \left\{ \sum_k \sum_j (E_{kj} - E)^2 / (K \cdot J - 1) \right\}^{1/2} \quad (3.11)$$

と表わされる。一方、ランダム誤差や排出変動を含む1つのデータ（ある p ）に対する総合的な誤差は、次式で表わされる平均二乗誤差 RMS およびその標準偏差で評価した。

$$RMS(p) = \frac{100}{JK-1} \sum_j \sum_k \left\{ \frac{f_{kj}(p) - f_{kj}^*}{f_{kj}^*} \right\}^2 \quad (\%) \quad (3.12)$$

$$RMS = \sum_p RMS(p) / P \quad (P=30) \quad (3.13)$$

$$\sigma_{rms} = \left\{ \sum_p (RMS(p) - RMS)^2 / (P-1) \right\}^{1/2} \quad (3.14)$$

なお、標準偏差 σ_{ek} 、 σ_e は、寄与率推定での信頼性を定量的に評価する一つの指標とし、以下「推定誤差範囲」と呼ぶ。一方、真の寄与率に対し $\pm 25\%$ の範囲内を「推定誤差許容範囲25%」と呼び、推定誤差範囲がこの推定誤差許容範囲内にある場合を、信頼性が高い推定が可能であるものとし、推定誤差許容範囲が50%を超える場合を、信頼性はないものとして評価することとする。なお、誤差 E 、 E_k および標準偏差 σ_{ek} 、 σ_e に代わりに、寄与率そのもので表わした場合には、「推定誤差範囲」は $f_k^* \times \sigma_{ek}$ 、 $f^* \times \sigma_e$ で、また「推定誤差許容範囲25%」は f_k^* 、 $f^* \times (0.75 \sim 1.25)$ として表わされる。

3.3 指標元素濃度の変動と信頼性 Case I

土壌、海塩、石油燃焼、廃棄物焼却場、鉄鋼業、自動車の指標元素濃度を、Table 3.1の基準値に対し、それぞれ先に述べた α の範囲内で個別に変化させ、各々のケースに対し6発生源種の寄与率を求めた。Figs.3.3 a)~h)は、各発生源種の指標元素濃度を变化させた場合に、推定された寄与率を α の関数として示したものである。なお、図中の各点は48サンプルの平均値をプロットしたもので

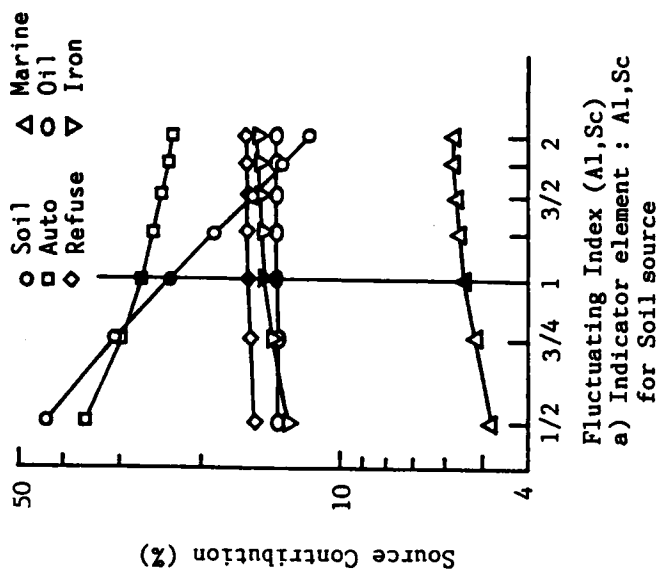
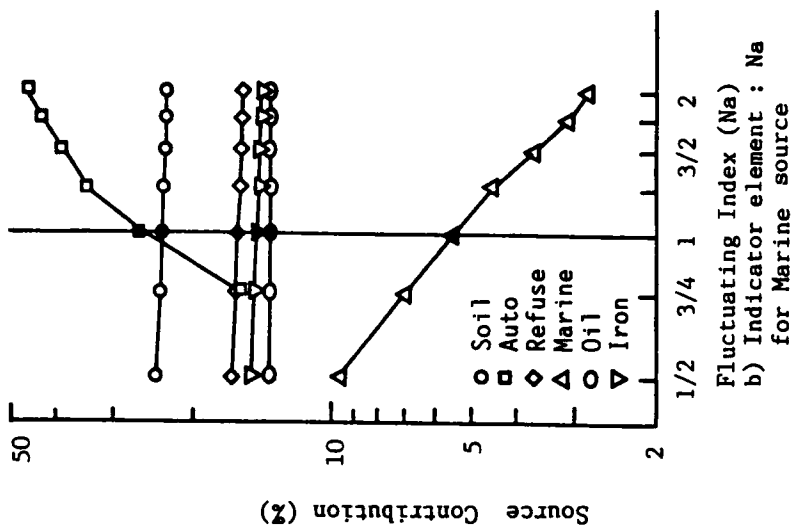


Fig.3.3 Effects of concentration of indicator element on source contribution analysis.

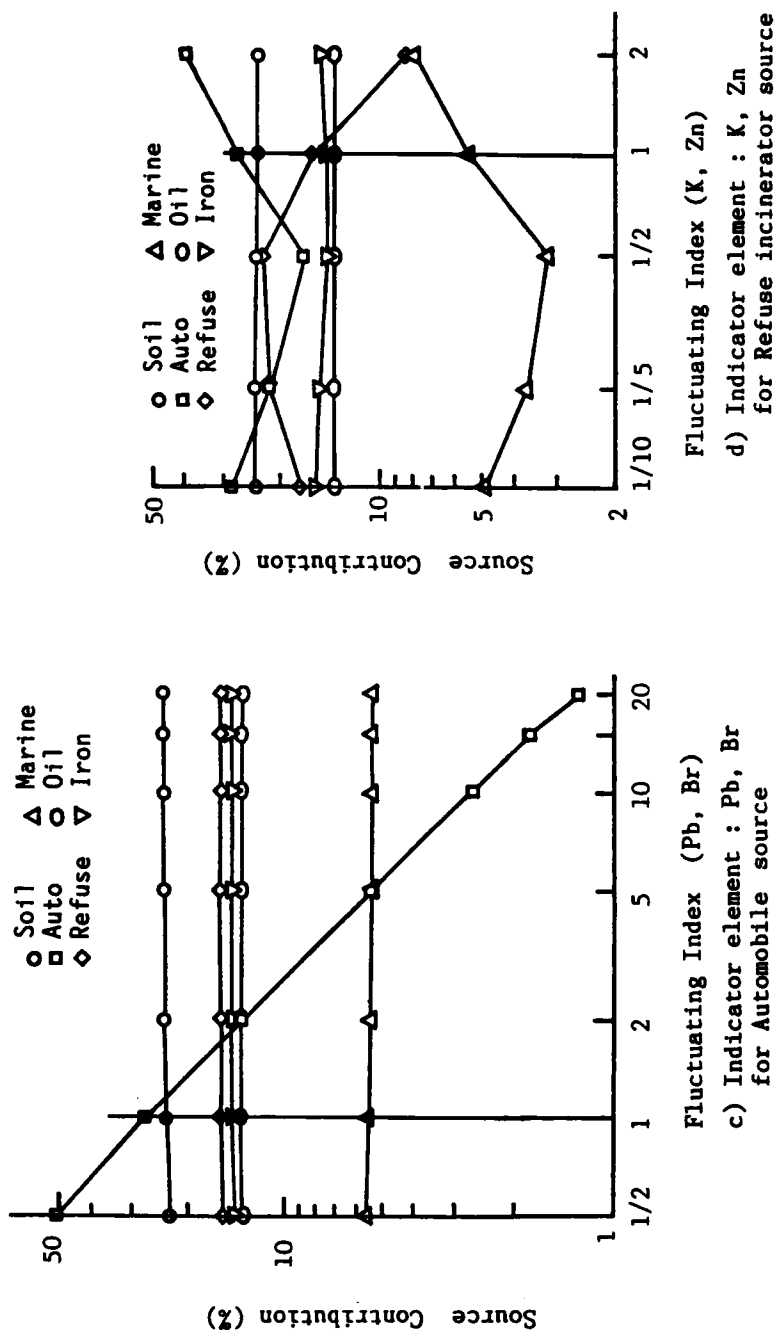
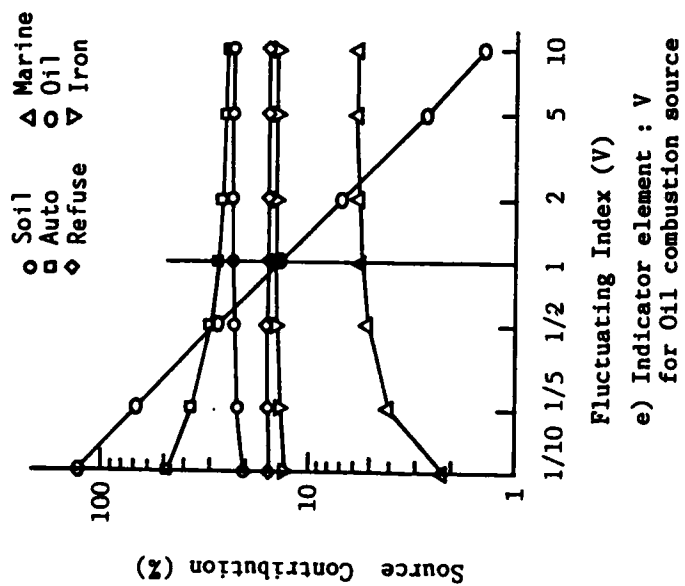
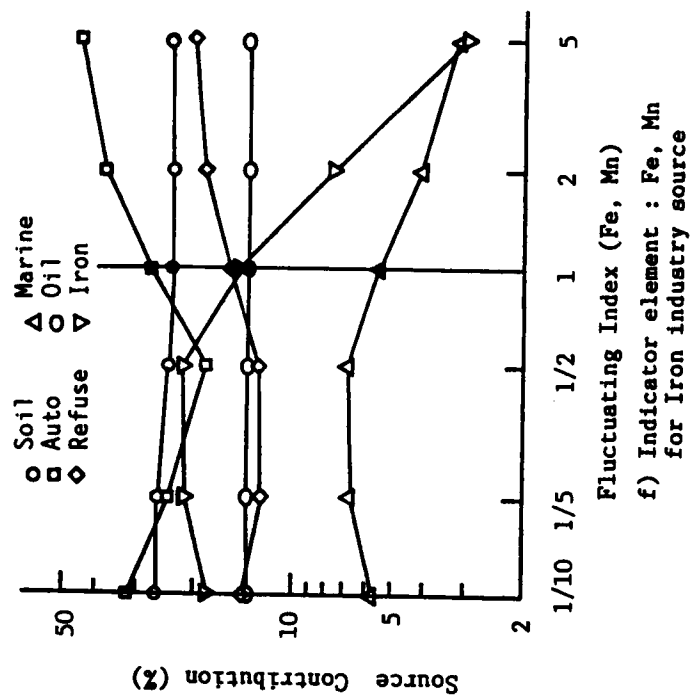


Fig.3.3 Effects of concentration of indicator element on source contribution analysis.



e) Indicator element : V
for Oil combustion source



f) Indicator element : Fe, Mn
for Iron industry source

Fig.3.3 Effects of concentration of indicator element on source contribution analysis.

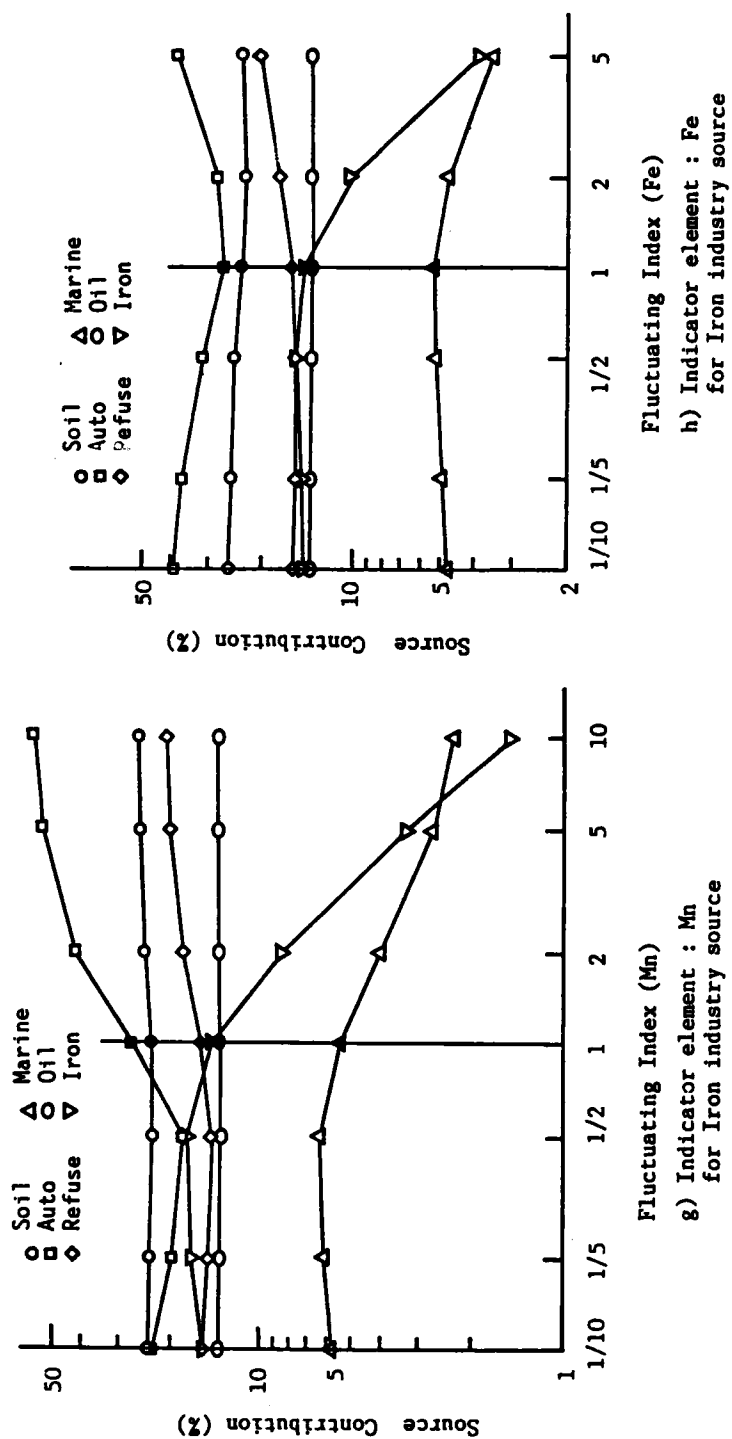


Fig.3.3 Effects of concentration of indicator element on source contribution analysis.

あり、 $\alpha = 1$ に対する寄与率は 48 サンプルについて同一解となり「真の」寄与率を与える。

Fig.3.3 e) に見られる様に、石油燃焼発生源の指標元素である V の濃度、すなわち $\alpha(V)$ 値が変化した場合、石油燃焼発生源の寄与率は、 $\alpha(V)$ 値に対し反比例の関係を持つ。一方、 $\alpha(V)$ 値の石油燃焼以外の発生源寄与率への影響は、 $\alpha(V)$ 値が 0.2 以下の極端に小さい場合を除き、その影響は極めて小さい。ところで、この様な見地からみた最も望ましい指標元素としての条件は、「同一のリセプター濃度値に対しては、発生源の指標元素濃度と寄与率との間に反比例関係が成立し、かつこの指標元素濃度の変動が、他の発生源寄与推定に影響を及ぼさない」ことである。したがって、V は石油燃焼発生源についての極めてよい指標元素であるといえる。

寄与率と α 値との間の反比例関係は、土壌、海塩、自動車発生源については検討した α 値の全域において、また廃棄物焼却場、鉄鋼業発生源については、 α 値が 1/2 以上の場合にほぼ成立する。しかしながら Fig.3.3 a) にみられるように、土壌発生源の指標元素である Al や Sc の濃度の変動する場合には、それらの変動は自動車の寄与率推定に大きく影響する。同様に海塩の Na 濃度は、自動車の (Fig.3.3 c))、また廃棄物焼却場の K, Zn 濃度 (Fig.3.3 d))、あるいは鉄鋼業の Fe, Mn 濃度 (Fig.3.3 f) - h)) は自動車や海塩の寄与率推定に、それぞれ影響を及ぼすことがわかる。逆の表現をすれば、各発生源の指標元素濃度が、現実的な変動範囲内の濃度域にあれば、土壌や石油燃焼発生源の寄与率は指標元素濃度と反比例関係を持ち、寄与率の推定精度はそれらの指標元素の濃度の正確さのみに依存する。従って、指標元素濃度を正確に設定することが重要となるが、指標元素濃度が設定値と異なる場合でも、仮定された指標元素濃度より得られた寄与率を、(仮定された指標元素濃度 / 正しい指標元素濃度) 倍することにより正しい寄与率を得ることができる。

廃棄物焼却場や鉄鋼業発生源の場合には、発生源の指標元素の実際の濃度域が、Table 3.1 で示されている値程度以上であれば、指標元素としての固有性を十分もつことができ、寄与率の推定精度に関しては、前述した土壌や石油燃焼発生源と同様な傾向をもつものとみなせる。一方、指標元素濃度が Table 3.1 の値の 1/2 以下のような場合には、指標元素の固有性が弱まり、指標元素としての有効性が減少するため、寄与率と指標元素濃度間の反比例関係がくずれ、他の発生源寄与結果にも影響されるようになる。

さらに海塩、自動車発生源の場合には、それらの指標元素とした Pb, Br, Na の濃度について、同じ濃度レベルを持つものが、他の発生源種中にもあるため、指標元素としての固有性が弱く、そのため他の発生源寄与推定結果に大きく依存

することになる。したがって、自身の指標元素濃度と寄与率との間には、反比例関係が見られるものの、他発生源の指標元素濃度の変動に敏感に影響され、正確な寄与率を算定することは極めて難しい。

なおここでは、土壌、廃棄物焼却場、鉄鋼業、自動車については、それぞれ2種の指標元素を仮定し、上記考察では、これらが同時に変動した場合について述べたものである。Figs.3.3 f)~h) は、鉄鋼業についての指標元素 Mn, Fe の変動を、f)は同時に、g)は Mn のみ、h)は Fe のみとした場合の結果を比較したものである。ここに見られる様に、Mn, Fe 濃度の変動 α (Mn Fe) が、寄与率推定に及ぼす影響は、 α (Fe)より α (Mn)のそれとほぼ一致し、Table 3.3 で示された指標元素濃度範囲内における鉄鋼業の指標元素としての優位性は、Fe より Mnの方が高いことが判る。ここには図として示していないが、土壌における α (Al), α (Sc) の影響はほぼ同程度に、また自動車における α (Pb), α (Br)は Brが、廃棄物焼却場における α (K), α (Zn) は Kが、それぞれ指標元素としてのより高い優位性を示した。

3.4 測定誤差と信頼性－誤差の種類、大きさと信頼性 Case II

3.4.1 発生源種別にみた寄与率推定の信頼性

ソースモデルで得られた Receptor No.4 地点における各発生源種別の「真の」寄与率と、発生源および粒子濃度データ両者に測定誤差 β (β_1, β_2)を与えた場合の、推定寄与率の経月変化を Fig.3.4 に示した。本図は、ランダム誤差を含むデータに対し、寄与率推定を30回繰り返し実施した結果中のある一回、ここでは4月の点は30回中の第4回目、10月の点は第10回目といったようにして寄与率をプロットしたものある。自動車発生源の推定寄与率の月変化曲線は、 $\beta = 5\%$ (点線)ですでに「真の」月変化曲線 (太実線) からかなりはずれた変化を示し、寄与率推定の信頼性が極めて低いことがわかる。また海塩発生源の場合には、 $\beta = 20\%$ で追従性が著しく低下している。一方、他の発生源は β が20%程度までは、「真の」変化とかなり似た変化を示しており、寄与率推定の信頼性が高いことを意味している。

次に、式(3.8), (3.9)で定義された、発生源種ごとにみた、サンプルについての平均的な相対寄与率推定誤差 E_k とその標準偏差 σ_{ok} を、発生源寄与度行列 F_2 から求め、 β の関数として Fig.3.5 に示した。ただしここでは、 E_k, σ_{ok} はそれぞれ、各発生源種の寄与率の相対的な大きさをも表わすために、平均寄与

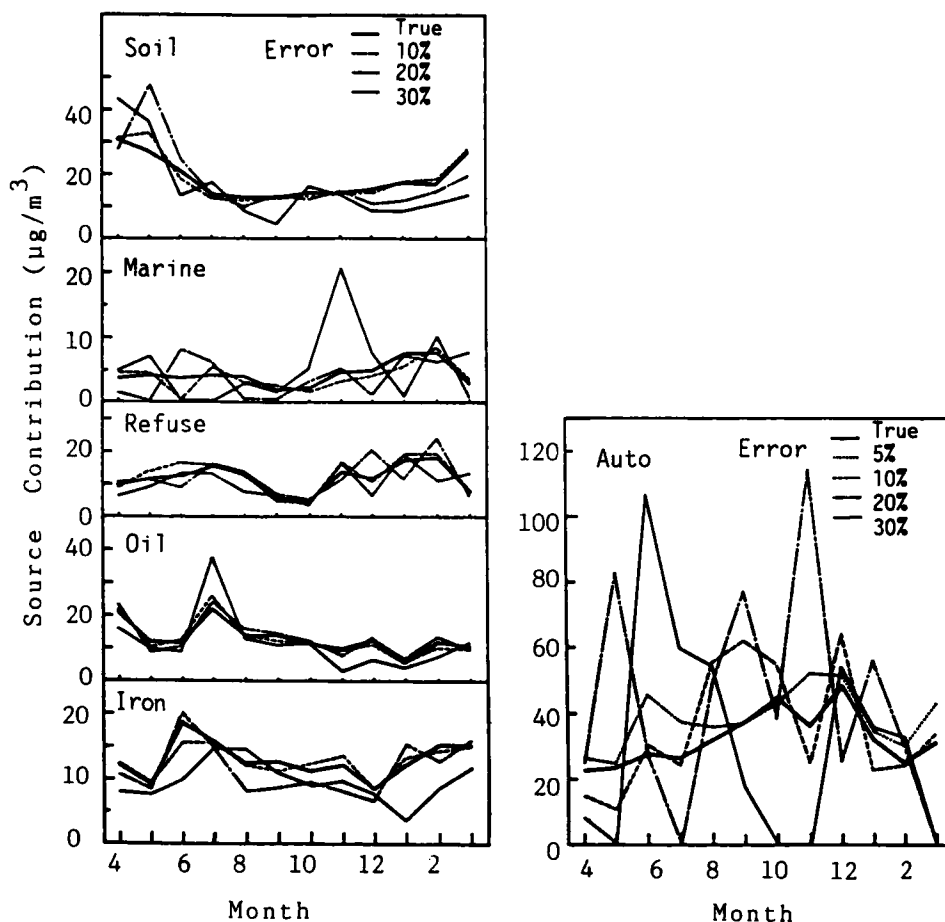


Fig.3.4 Monthly change of source contribution at Receptor site No.4 analyzed from data with different magnitude of measurement error.

率 $f_k \cdot (1 - E_k)$ とその推定誤差範囲 $\pm f_k \cdot \sigma_k$ として示してある。ここで f_k は、発生源種 k の「真の」寄与率の全サンプルについての平均値を意味し、図中では一点鎖線として示した。また図中の点線は、推定誤差の許容範囲を25%とした場合の推定誤差範囲の限界値を示したものである。

図中○で示された複数のサンプルに対する平均寄与率 $f_k \cdot (1 - E_k)$ は、例えば1ヶ月データに基づく年平均寄与率とか、地域内の複数リセプターに対する平均寄与率などのような、長期的または広域的な平均寄与率と考えることができる。ここでは測定誤差をランダム誤差と仮定したことから、土壌、海塩、廃棄物焼却場、石油燃焼発生源の平均寄与率は、 β 値に関係なく f_k とほぼ一致し $E_k \sim 0$ となる。したがって、これらの発生源種については、対象期間または対象地域を

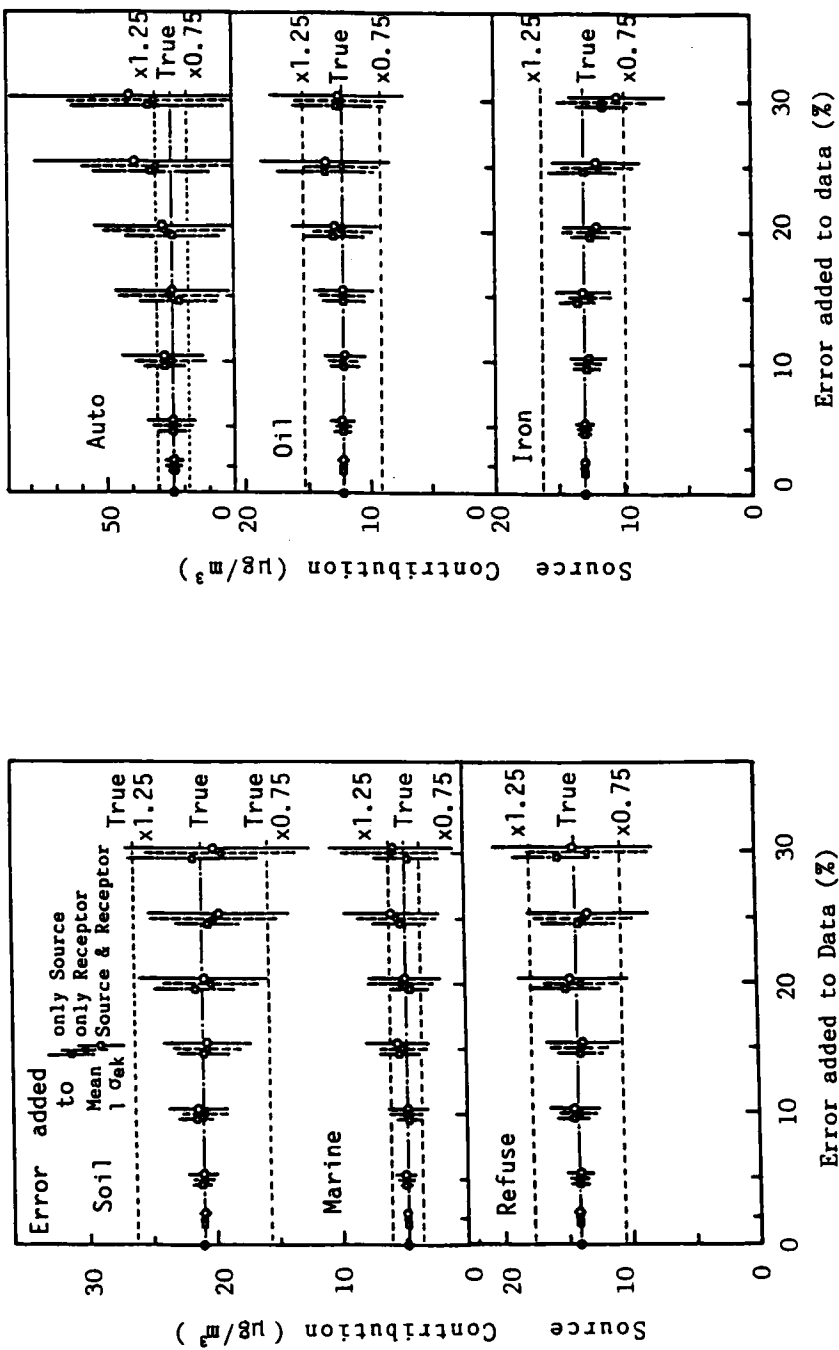


Fig.3.5 Reliability of CMB method against errors inhering in source profile data and ambient particle measurement data : for contribution of each source type.

十分代表できる発生源プロフィールが得られておれば、発生源データや粒子濃度データの誤差がランダム誤差である場合には、長期的または広域的平均寄与率については、信頼性の高い結果が得られているものと考えられる。

一方、自動車発生源の場合 $\beta > 20\%$ では $E_k > 0$ となるが、これは自動車の寄与率の推定誤差が大きく、寄与率が負となったものについては0に置き換えたことによるものである。また、鉄鋼業の平均寄与率は β とともに減少し、 $E_k < 0$ となるがこの原因については 3.5で考察する。

48 サンプルについての寄与率推定における誤差範囲 $f_k \cdot \sigma_k$ は、発生源種ごとに大きく異なり、特徴のある元素（指標元素）をもたない自動車発生源の場合、測定誤差 β が5%でも推定誤差範囲は推定誤差の許容範囲である25%を超え、寄与率推定の信頼性は極端に低く、十分な信頼性を確保することができない。また、自動車発生源に次いで明確な指標元素を持たない海塩発生源の場合は、 β が10%程度で推定誤差範囲は25%を超え、寄与率推定の信頼性は低い。他の4発生源種については、 β が20%の場合でも推定誤差範囲は25%以内にあり、信頼性のより高い予測が可能であることがわかる。

3.4.2 総合的にみた信頼性

式(3.10)、(3.11)で定義された、全発生源について総合的にみた相対寄与率推定誤差 E とその標準偏差 σ_e 、および平均二乗誤差 RMS を β の関数として Fig. 3.8 に示した。ここでは測定誤差をランダム誤差と仮定したことから、 E 値は β 値に関係なく0%付近を中心とした分布となる。ただし、 $\beta > 20\%$ では E 値が+側に若干ずれているが、これは推定された寄与率が計算上負となったものについては、これを0に置き換えたことによるものであり、とくに推定誤差の大きい自動車発生源のそれに起因している。 σ_e 値、 RMS 値は β 値と共に大きくなるが、これは推定結果の信頼性が測定誤差の増加に伴い小さくなることを意味している。また Case II-1 と Case II-2 とを比較した場合、 σ_e 値、 RMS 値は常に Case II-1 の方が小さく、したがって発生源、粒子濃度データ両者に測定誤差が含まれる実際のデータからの寄与率推定では、両者の測定誤差が同程度であれば、推定寄与率の信頼性には、粒子濃度データ中の誤差の方が、大きく関与するものと考えられる。なお、この傾向は発生源種別にみた Fig.3.5 についてもみられる。

3.4.3 測定誤差と信頼性

CMB法による発生源種別の寄与率推定において、推定結果の信頼性を維持す

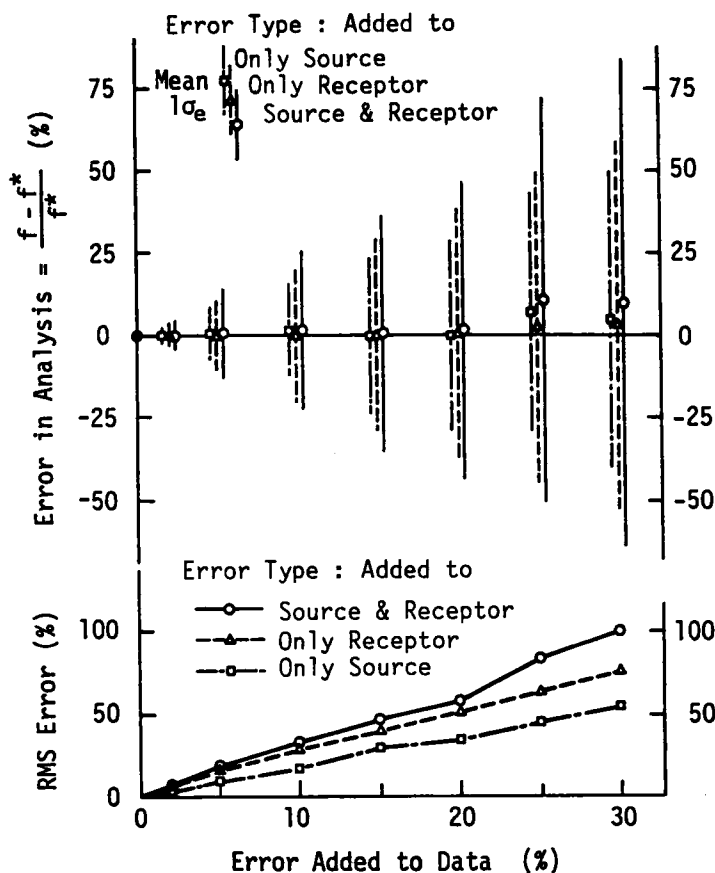


Fig.3.6 Reliability of CMB method against errors inhering in source profile data and ambient particle measurement data : for average contribution of all source types.

るために、発生源やリセプターでの粒子濃度測定データに求められる測定誤差の許容範囲は、以上の結果をふまえて、概ね次のように考えることができよう。

寄与率解析における推定誤差の許容範囲を ± 25 、 $\pm 50\%$ とした場合、粒子濃度の測定に際して許容され得る測定誤差 β は、下記のようなになる。なお、ここには示していないが、指標元素のはっきりしない自動車発生源を除いた場合の、推定誤差の許容範囲に対する、測定誤差の許容範囲 β を()内に示した。

推定誤差の許容範囲 = 25%

許容測定誤差 $\beta = 10\%$ (15%)

推定誤差の許容範囲 = 50%

許容測定誤差 $\beta = 20 \sim 25\%$ (30%)

3.5 発生源の排出変動と信頼性 Case III

3.5.1 排出変動の寄与率推定への影響

前述した Case I では、各発生源種の指標元素濃度が、単独に変動した場合の寄与率に及ぼす影響を見たものである。Case III の Case I との違いは、指標元素以外の発生源粒子の元素濃度も式(3.6)によりランダムに変動すると仮定したことである。Figs.3.7 a),b) は、発生源種が石油燃焼、鉄鋼業について、その指標元素と推定された寄与率との関係を示したものである。すなわち、 γ を 3 として式(3.6)により、ランダム的に発生源プロファイル中の各元素濃度が変動した場合の、石油燃焼、鉄鋼業の指標元素 V, Mn 濃度を横軸に、それに対応した推定寄与率を縦軸にプロットしたもので、30回の繰り返し($p=30$)計算についての30点を示してある。

図中●は、指標元素の基準元素濃度に対応する「真の」寄与率を意味する。なお、 $\gamma = 3$ の場合には30回の繰り返しに対し、元素濃度は基準濃度のおよそ 0.1 ~ 10 倍 ($\gamma^{-2} \sim \gamma^2$) の範囲で変動する。

石油燃焼発生源の場合その寄与率は、Fig.3.5に見られたと同様に、指標元素濃度 V と反比例の関係にあることが判る。このことは、元素 V は石油燃焼発生源に対し強い固有性を持ち、また他の発生源種の寄与率の影響をほとんど受けないことを意味する。一方、鉄鋼業発生源の場合には、指標元素濃度の1つである Mn の固有性は、石油燃焼の V ほど顕著ではないことがわかる。Mn 濃度が Table 3.1 で示した基準濃度より大きい場合には、指標元素濃度とほぼ反比例の関係にあるが、基準濃度以下になった場合には、指標元素としての固有性が失われ、寄与率は基準濃度のそれと同程度の値として推定されている。このような傾向は、Case I での Fig.3.6 にも見られたが、Case I に比べ他の発生源の寄与率推定結果がより大きく影響しているものと考えられる。

3.5.2 発生源種別にみた寄与率推定の信頼性

排出変動を加味した発生源データを基に、CMB法により推定した発生源寄与率行列 F_0 から求めた、発生源種別サンプルについての、平均的な相対寄与率推定誤差 E_k とその標準偏差 $\sigma_{\cdot k}$ を、排出変動指数 γ の関数として Fig.3.8 に示した。ただし、ここでは E_k , $\sigma_{\cdot k}$ はそれぞれ、Fig.3.5 の場合と同様に平均寄与率 $f_k^*(1 - E_k)$ とその推定誤差範囲 $\pm f_k^* \sigma_{\cdot k}$ として示してある。図中一点

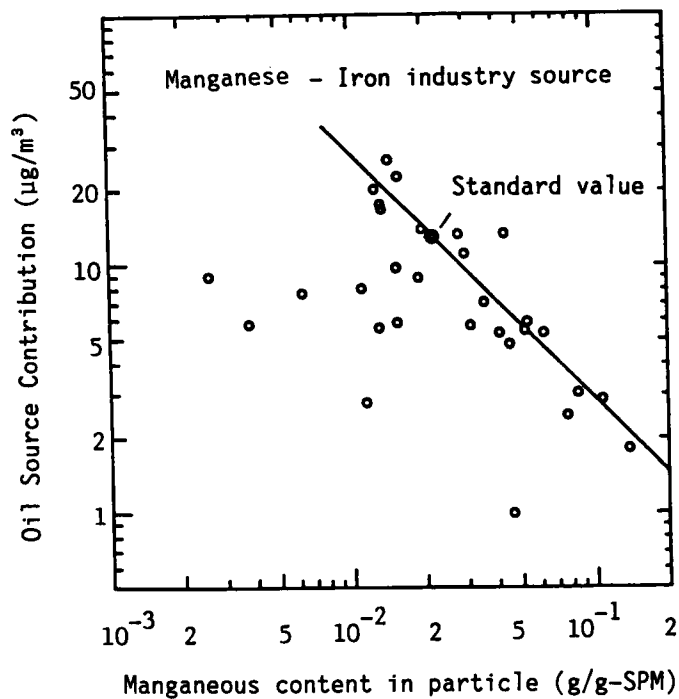
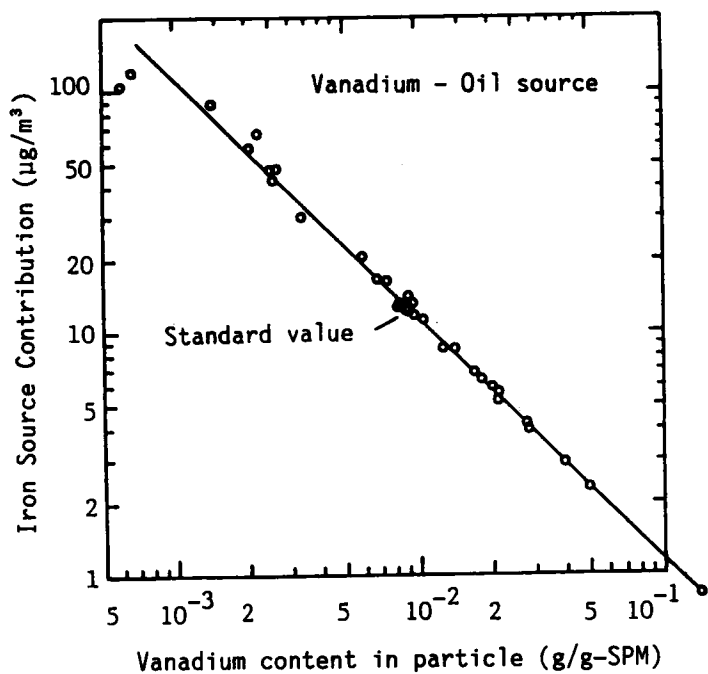


Fig.3.7 Relationship between source contribution and concentration of indicator element.

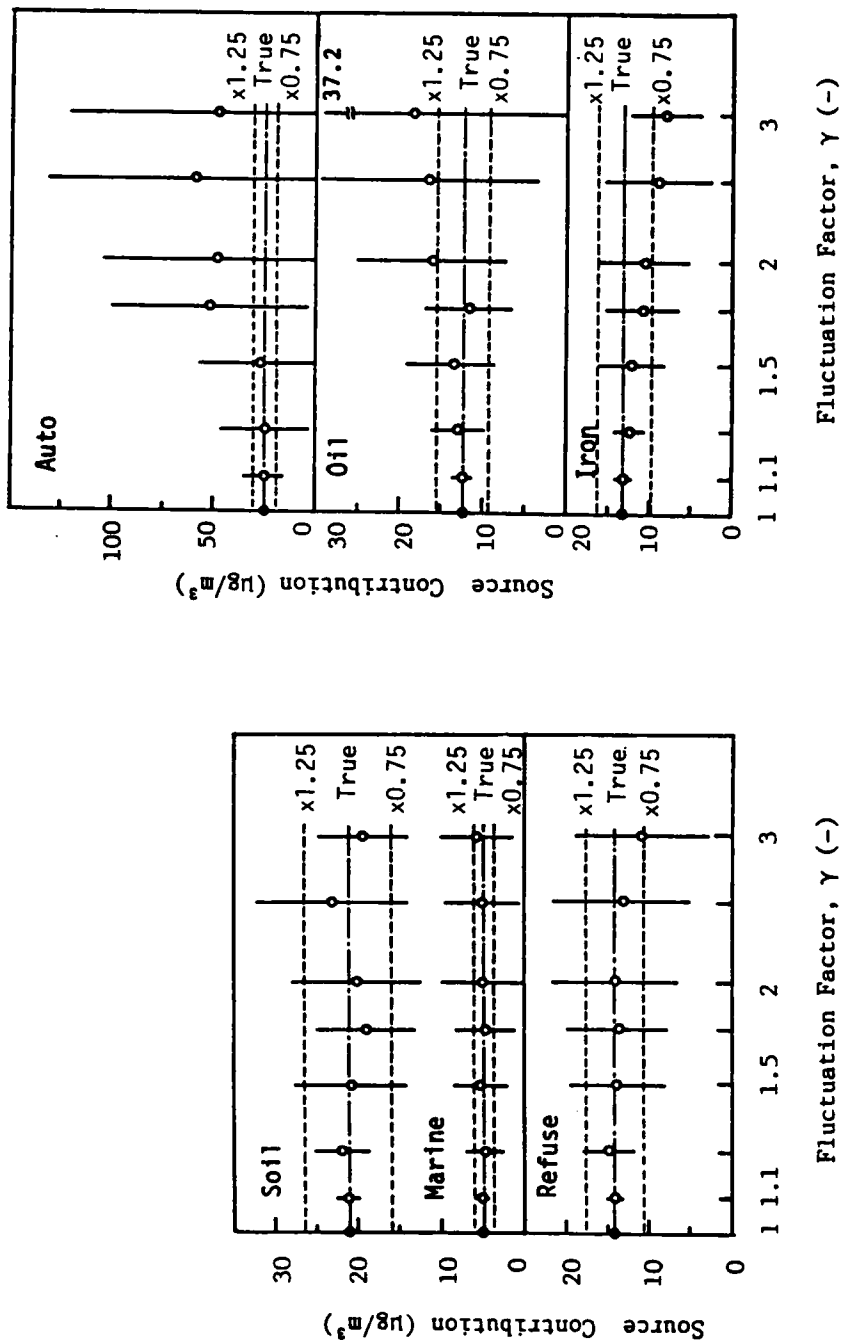


Fig.3.8 Reliability of CMB method against fluctuations inhering in source profile data : apportionment for each kind of source.

鎖線は各発生源種の「真の」寄与率の全サンプルについての平均値を、また点線は推定誤差許容範囲25%に対する推定誤差範囲の上下限界を示したものである。

変動指数 γ 値が >1.5 では、推定値のばらつき σ_{ϵ_k} は 25% 以上となることから、変動指数が 1.5 を越える様な場合には、個々のサンプルに対する CMB 法による発生源寄与の推定結果の信頼性は、低いものといわざるを得ない。なお、土壌、海塩発生源については、現実的な変動範囲が小さいことから、他の発生源に対する γ 値が 1.5 以上の場合でも $\gamma = 1.5$ としたため、 $\gamma > 1.5$ では σ_{ϵ_k} に大きな差が見られない。

一方、図中○で示された複数のサンプルに対する平均寄与率 $f_k \cdot (1 - E_k)$ は、前述したように、サンプルの取り方により、長期的または広域的な平均寄与率と考えることができる。このような評価の場合、土壌、海塩、廃棄物焼却場発生源については、対象とした γ 値の全域において $E_k < \sim 10\%$ となり、それらの平均寄与率はほぼ f_k と一致する。したがって、これらの発生源種については、発生源プロフィールが、通常の変動範囲内でランダムに変動している限り、推定寄与率の信頼性は許容範囲内にあるものと考えられる。

一方、自動車、石油燃焼、鉄鋼業発生源の場合には、それらの平均寄与率の推定誤差は γ 値と共に増大する傾向を示し、およそ $\gamma > 2$ では推定誤差は 25% 以上に達する。自動車発生源の推定誤差が、大きな γ 値に対し + 側で過大な評価となっているのは、自動車の寄与率の推定誤差が大きく、寄与率が負となったものについては 0 に置き換えたことによるものである。石油燃焼発生源の平均寄与率も、 γ 値と共に増大する傾向を示しているが、これは

- (1) Fig.3.7 a) で見られたように、石油燃焼発生源の寄与率は発生源中の V 濃度に反比例する、
 - (2) 式(3.6) での ϵ'' が正規乱数であることから、石油燃焼発生源中の濃度は対数正規分布になる、
 - (3) 従って、推定寄与率の分布も対数正規分布に近いものと考えられるが、平均寄与率の誤差を式(3.7) の様に、算術平均誤差として評価したため、大きい寄与率のものほど重みが大きくなって、 E_{ϵ_k} が + 側の値となった。
- ことによるものと考えられる。

一方、鉄鋼業発生源の平均寄与率は、 γ 値と共に減少する傾向を示している。これは、本来推定寄与率が発生源中の指標元素濃度に関し、反比例関係となるのに対し、Fig.3.7 b) に見られるように、基準濃度以下の $\epsilon'' < 0$ に相当する指標元素濃度が低濃度領域では、寄与率が他の発生源寄与率との関係から、過小に評価されるためと考えられる。

3.5.3 総合的にみた信頼性

全発生源について総合的にみた相対寄与率推定誤差 E とその標準偏差 σ_e を γ の関数として Fig.3.9 に示した。図中○は全6発生源に対する E 値を、また●は推定の信頼性が著しく低い自動車発生源を除いた5発生源に対する E 値を示したものである。Fig.3.8 に示した発生源種別にみた平均寄与率 E_k の場合には、各発生源ごとに異なる傾向を示したが、全発生源に対する E 値は、発生源種ごとの過大・過小評価が相殺され、 γ 値に関係なく0%付近を中心とした分布となる。ただし、 $\gamma > 1.75$ で E 値が+側にずれているが、これは推定された寄与率が計算上負となったものについては、これを0に置き換えたことによるものであり、とくに推定誤差の大きい自動車発生源のそれに起因している。

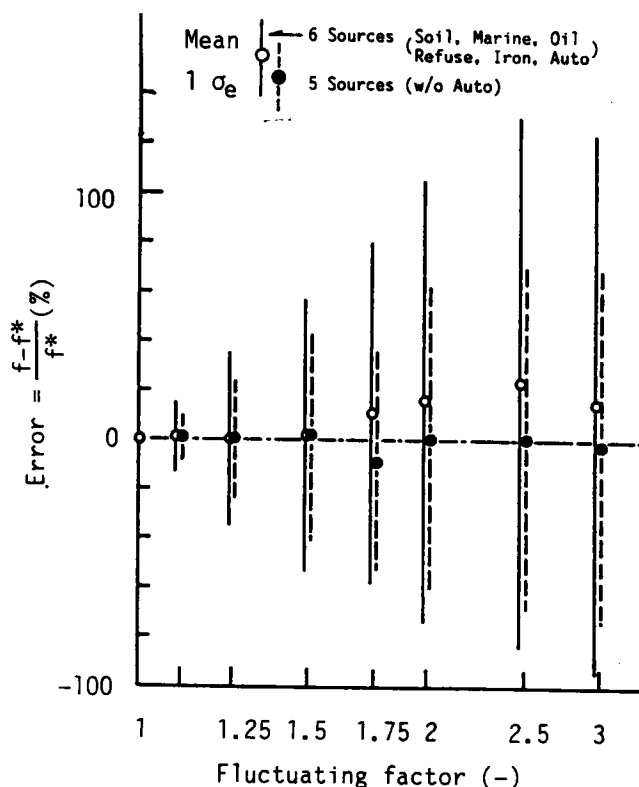


Fig.3.9 Reliability of CMB method against fluctuations inhering in source profile data : average apportionment for all kinds of sources.

3.5.4 発生源の変動と信頼性

CMB法による発生源種別の寄与率推定において、その信頼性は発生源プロファイルの変動に大きく依存し、とくに1サンプルについての寄与率を評価する場合には、発生源プロファイルの精度をあげることが重要となる。本解析では、ガソリン自動車排ガス中のPb, Br含有量は、各々 1.1×10^{-3} , 2.6×10^{-4} g/g-SPMとして解析した。しかしながら、Table 3.1 にみられる如く、この程度のPb, Br含有率では、有鉛ガソリン車の指標元素としての固有性を示すことができず、寄与率推定での信頼性を著しく低下させる結果となった。したがって、現在有鉛ガソリンをほとんど使用していない日本の状況では、発生源寄与解析において、Pb, Brをガソリン自動車の指標元素として用いることは現状にそぐわない。

寄与率解析における推定誤差の許容範囲を、前述したと同様に ± 25 , $\pm 50\%$ とした場合、許容され得る変動指数 γ の最大値は、自動車発生源を除外した場合、概ね次のような値と考えることができよう。

推定誤差の許容範囲 = 25% 許容最大変動指数 $\gamma = 1.3$

推定誤差の許容範囲 = 50% 許容最大変動指数 $\gamma = 2.0$

ただし、複数サンプルに対する平均的寄与率を評価する様な場合は、発生源プロファイル濃度が通常出現する変動範囲内にあれば、土壌、海塩、廃棄物焼却場発生源の寄与率は、十分な精度をもって推定することが可能である。なお、この場合の石油燃焼、鉄鋼業発生源に対する許容最大変動指数は、

推定誤差の許容範囲 = 25% 許容最大変動指数 $\gamma = 2.0$

推定誤差の許容範囲 = 50% 許容最大変動指数 $\gamma > 3.0$

程度と考えることができる。

3.6 まとめ

本章では、発生源や環境での粒子の測定データに内在する誤差、あるいは発生源での排出変動が、CMB法による発生源別汚染寄与率推定の信頼性に及ぼす影響を、シミュレーション法を用いて検討した。以下に検討結果の要点をまとめた。

本研究でのガソリン自動車のように、固有性の高い指標元素を持たない発生源

種の寄与率は、発生源プロファイル濃度と寄与率との関係が明かでなく、他の発生源種の寄与率推定結果にも大きく依存する。また、粒子測定誤差や発生源プロファイル変動に対して大きな誤差分散を持ち、その信頼性は著しく低いものとなる。従って、CMB法による発生源解析においては、適当な指標元素が存在しない発生源種については、解析の対象から除外する方が信頼性の面からは望ましい。

一方、石油燃焼発生源のように、固有性の高い指標元素を持つ発生源種の場合、寄与率は用いた指標元素濃度と反比例関係を有する。従って、1サンプルについての推定結果の信頼性は、指標元素濃度の設定値如何に関わり、真の濃度と異なる設定値を用いて求められた寄与率は、真の寄与率に対し（真の指標元素濃度／設定濃度）倍した値となっている。

自動車発生源を除外した1サンプルについての寄与率解析において、推定誤差の許容範囲を ± 25 、 $\pm 50\%$ とした場合、粒子濃度の測定に際して許容されうる測定誤差 β 、及び許容され得る変動指数 γ の最大値は各々、概ね次のように考えることができる。

推定誤差許容範囲 = 25%

許容測定誤差 $\beta = 15\%$ 許容最大変動指数 $\gamma = 1.3$

推定誤差許容範囲 = 50%

許容測定誤差 $\beta = 30\%$ 許容最大変動指数 $\gamma = 2.0$

一方、複数サンプルに対する平均的な寄与率を求める場合、測定誤差については、誤差がランダム誤差であれば精度上ほとんど問題になることはない。また、発生源プロファイルの変動に関しては、対象地域・時間内での平均的な濃度プロファイルを用い、プロファイル変動に応じた適切な統計処理を行なうことにより、精度の高い平均寄与率を求めることができる。

このようにCMB法による解析では、発生源プロファイルの変動や粒子の測定誤差などにより誤差を伴うが、解析結果の利用の目的によって配慮すべき項目も変化する。1サンプルについての単独の発生源寄与率が目的の場合には、そのサンプルに対応する発生源プロファイル、とくに指標元素濃度が重要となる。一方、時間的・地域的な平均寄与率とか、自然発生源粒子の年間平均バックグラウンド寄与率などの情報を得たい時には、季節的・地域的代表性のある発生源プロファイルが大切となる。いずれにしても、指標元素を中心とした発生源プロファイルと寄与率との関係を十分に把握し、解析にあたってはリセプター周辺地域の発生源の特性をよくつかみ、また解析結果の評価にあたっては、発生源の排出変動につ

いて十分考慮すると共に、推定結果の信頼区間を念頭に置いた考察が必要である。

CMB法をはじめリセプターモデルでは、発生源プロファイル（とくに各発生源種に対応する指標元素濃度）の精度は、解析結果に直接関係する重要な因子である。発生源プロファイルは、同一発生源種であっても施設や工程等の違いにより、また季節や排出管理条件等により大きく変動する。現在米国ではEPAが中心となり、リセプターモデル適用のための発生源データファイル、Source Profile Library の整備を精力的に進めている^{8,9)}。リセプターモデルによる発生源の解析での精度をより高めるために、組織的・系統的な発生源プロファイルデータの整備が望まれる。

参考文献

1. M.S. Miller, S.K. Friedlander and G.M. Hidy : J. Colloid Interface Sci., 39, 165-176 (1972)
2. G.S. Kowalczyk, C.E. Choquette and G.E. Gordon : Atmos. Environ., 12, 1143-1153 (1978)
3. S.K. Friedlander : Environ. Sci. & Tech., 7, 235-240 (1973)
4. T.G. Dzubay : Annals New York Acad. Sci., 338, 126-144 (1980)
5. 溝畑 朗 : 都市大気エアロゾル粒子の性状と発生源の同定に関する基礎的研究、京大博士論文 (1981)
6. W.D. Ehmann : Prevalence of the elements. in : The Encyclopedia of the Chemical Elements, Reinhold, pp.567-576 (1968)
7. 島田学 : リセプターモデルによる大気エアロゾル粒子の発生源推定に関する研究、京大修士論文 (1985)
8. J.E. Core, J.J. Shah, J.A. Cooper : Receptor Model Source Composition Library, EPA-450/4-85-002, U.S. EPA (1984)
9. J.E. Core, J.J. Shah, D. Safriet : Development of the U.S. EPA source profile library : A review of the current state of knowledge. in: Receptor Methods for Source Apportionment, APCA, pp.1-8 (1986)

4. 主成分分析法による発生源解析とその信頼性

第4章では最初に、主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 法による発生源解析への適用に当たっての基本的概念について概観し、次に解析に用いるデータの変数やサンプル群あるいはデータ自身の精度が、主成分分析法の解析結果に及ぼす影響 (主成分分析法の信頼性) について検討した。

4.1 PCA法による発生源解析

主成分分析法^{1, 2)}は、多変量解析手法の中でも基本的な手法であり、互いに相関がある多種類の観測特性項目の持つ情報を、無相関な少数個の総合特性値に要約することを目的とした解析法である。

粒子状汚染の発生源解析にPCA法を適用する場合、観測特性項目は粒子中の各金属成分濃度に当たり、抽出された主成分は、仮説的ではあるが濃度データの変動要因、すなわち発生源種を示唆しているものと考えることができる。そして主成分の因子負荷量は、発生源種と元素間の相関を意味し、また因子得点 (サンプルスコア) はその発生源種の寄与率に対応する。因子得点は平均を0とし、寄与率が大きいほど正で、絶対値が大きくなる。この因子得点より各サンプルに対する各発生源種の強度を推測することができる。

いま、ある地点、ある期間 (サンプル j) に測定されたエアロゾル粒子中の化学成分 i の濃度を x_{ij} とする。 x_{ij} を基にした主成分分析の解析手順を Fig.4.1 に示した。主成分分析はまず、測定データ x_{ij} 間の分散・共分散行列を求めることから始める。ただし、大気エアロゾルの元素濃度の場合には、各元素間の濃度が大きく異なることから、 x_{ij} をそのまま用いて解析すると濃度の大きい成分の情報に重みがかかり、濃度の小さい成分ではその情報が失われることになる。そこで、各元素の重みを等しくするために、サンプル j に関する平均濃度 \bar{x}_i と標準偏差 s_i により、 x_{ij} を

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{s_i} \quad (i = \text{元素}, j = \text{発生源}) \quad (4.1)$$

として、平均が0、分散が1となるように正規化する。

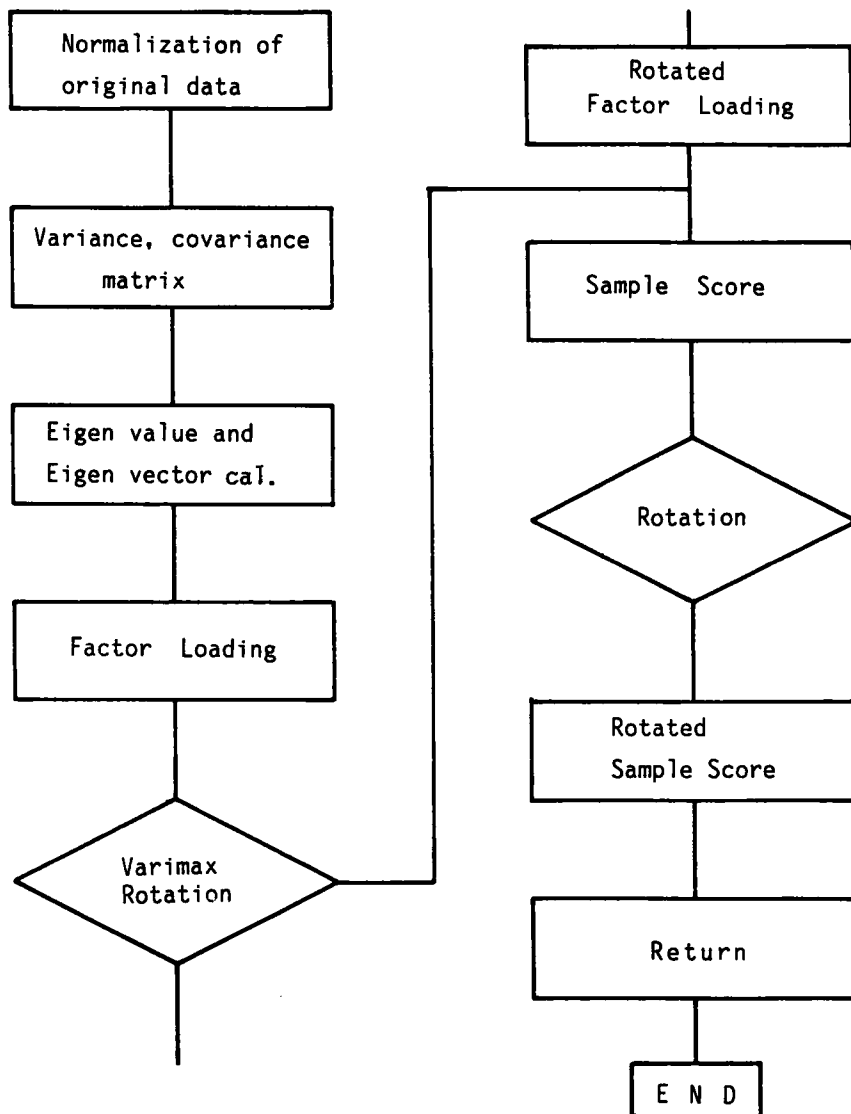


Fig.4.1. Flowchart for principal component analysis

正規化された変数 z_{ij} の元素間の分散・共分散行列 C は、 Z ($=[z_{ij}]$) の転置行列 Z' とすれば

$$C = Z \cdot Z' \quad (4.2)$$

となる。解析に用いる元素の数が m 個のとき、 C は m 次の正方行列である。主成分の数 q は、行列 C に関する固有値解析を実施した場合に、固有値の大きさなどから決定される。

行列 C の k 番目に大きい固有値を λ_k 、対応する固有ベクトルの要素を g_{ik} としたとき、

$$[a_{ik}] = \lambda_k \cdot [g_{ik}] \quad (i=1, \dots, m; k=1, \dots, q) \quad (4.3)$$

は因子負荷量と呼ばれ、第 k 主成分と元素 i との相関係数を表わす。

因子得点 (サンプルスコア) F_{kj} は、

$$F_{kj} = \frac{1}{\lambda_k} \sum_{i=1}^m a_{ik} \cdot z_{ij} \quad (m = \text{元素の数}) \quad (4.4)$$

で表わされ、サンプル j に対する第 k 主成分の寄与率を表わす。

因子負荷量は、各主成分と元素との相関係数を意味することから、各主成分について因子負荷量の大きい元素を特定できれば、その主成分を示唆する発生源を推定することができる。しかしながら、因子負荷ベクトル中に絶対値が大きい要素が多数個現われたり、また同一元素が2つ以上の主成分に現われるなどのために、主成分に対応する発生源を決定することは、必ずしも容易なことではない。そこで、因子軸を回転させ、因子の特徴を鮮明にし発生源を同定する方法が用いられる。本研究でも、因子負荷量行列中の、各列の因子負荷量の2乗の分散を最大にする、基準バリマックス法による直交回転を採用した。以後PCA法による解析では、特にことわらないかぎり、基準バリマックス法による直交回転後の解析結果について示す。

主成分分析では、通常サンプルを構成する n 個の対象は、等質な集団から取り出されたものと仮定して解析を行なう。しかし、得られた各主成分に対し必ずしも明確な解釈が与えられるとは限らず、むしろ結果をどのように解釈したらよいかが判断に苦しむ場合が多い。その原因としては、取り上げた変数の組やサンプル

群が適切でないといった理由が考えられる。そこで主成分分析結果から有用な情報を引き出すためには、変数の組を変えたり、あるいはサンプル群を入れ替える試みが必要となる。

また、主成分分析に用いる測定データ中には誤差が内在するが、これらの誤差が解析結果に及ぼす影響、すなわち主成分分析結果の信頼性は、解析の上でもまた解析結果を利用する上でも重要な問題であるが、発生源解析においてこれらの問題を取り扱った研究^{3, 4)}は少ない。

以下、主成分分析でのサンプル群や変数の組の取り方、あるいは使用データ中に内在する測定誤差が、主成分分析法による発生源解析に及ぼす影響（解析の信頼性）について検討した。

4.2 PCA法による発生源解析に及ぼすサンプル群の影響

ここでは、PCA法による発生源解析において、サンプル群の取り方、すなわち本解析では解析期間の取り方により、解析結果にどのような影響があるか（解析の信頼性）について検討した。

4.2.1 解析法

解析には、国設大気測定局で 1977～1984 年の 8 年間に測定された、浮遊粒子状物質の金属成分濃度データを用いた。解析対象測定局としては、本研究で中心的対象地域とした大阪局と、後述する PCA 法による発生源解析で、他都市と異なる傾向を示した川崎局の 2 局を選んだ。サンプル期間は 1977～1984 年の 8 年間 96 サンプルをサンプル群 I とし、これを前後各 4 年の 2 群に分け、前半の 4 年間(1977～1980)を サンプル群 II、後半の 4 年間(1981～1984)をサンプル群 III とした。

さらに、ランダムに選定した解析期間をサンプル群とした場合をサンプル群 IV とした。すなわちサンプル群 IV では、最小のサンプル数を 40 としたこと、40～96 の乱数を発生し、発生した数をサンプル群の大きさとした。次に、そのサンプル群の大きさに対応する期間を対象期間内で連続して取れるような期間を、同様な乱数法により試行錯誤的に決定した。このような方法により求めた 10 ランダムサンプル群（解析期間）を Table 4.1 に示した。なお、このサンプル群 IV は、大阪局についてのみ検討した。

サンプル群の取り方の発生源解析に及ぼす影響は、各解析期間毎の相関係数、

Table 4.1 Sample periods for PCA stability analysis

Run	Filename	Sample Number	Period
1	OS1	82	1977.8-1984.5
2	OS2	40	1980.6-1983.9
3	OS3	74	1979.1-1985.2
4	OS4	47	1978.5-1982.3
5	OS5	94	1977.5-1985.2
6	OS6	68	1978.11-1984.6
7	OS7	61	1977.12-1982.12
8	OS8	71	1978.2-1983.12
9	OS9	48	1979.7-1983.6
10	OS10	87	1977.8-1983.10

因子負荷量、因子得点を相互に比較し考察した。

なお、変数に相当する元素種としては、国設大気測定局で測定されている全31元素より、測定精度、欠測値の有無を考慮して26元素(Al, As, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Ti, V, W, Zn)を選定した。

4.2.2 サンプル群の影響

大阪局と川崎局について、サンプル群 I～III の全8年間、前半4年間、後半4年間データより抽出された主成分と、各主成分の寄与率（各主成分の分散の総分散に対する比）を Fig.4.2 に示した。また、Tables 4.2 a,b) には、各主成分について因子負荷量が 0.5以上の元素とその因子負荷量をサンプル群別に示した。

第1主成分は大阪局と川崎局とでは異なったが、両局ともサンプル群（解析期間）が変わっても第1主成分の要素は変わらなかった。すなわち、大阪局での第1主成分は Al, Ca, Sc, Ti などの元素を要素にもち土壌発生源を示唆し、第1主成分の寄与率は第2主成分以下のそれを大きく上回った。一方、川崎局の第1主成分は Zn, Sb, Cd などを要素とし、その因子負荷量は上位4元素については 0.61 から 0.90 の範囲にあり、廃棄物焼却場などの人為発生源を意味するものと推定された。なお、川崎の場合には、第1～第3主成分の寄与率にはほとんど差はなかった。

大阪における第1主成分の因子負荷量は、サンプル群が異なっても Al が0.95～0.96, Sc が 0.94～0.96, Ca が 0.84～0.90の範囲にあり、第2主成分以下の主成分の因子負荷量に比べ、かなり大きな値を示した。また、大阪局における第

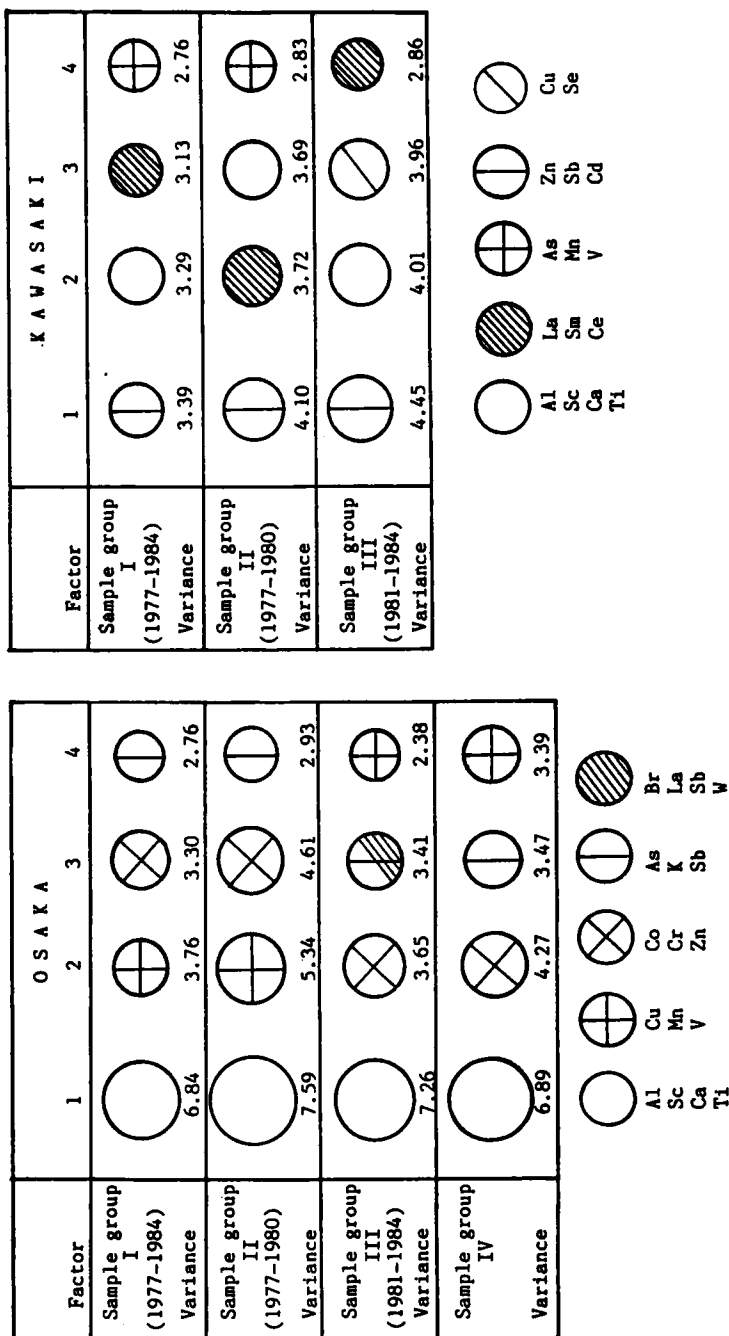


Fig.4.2 The variance contribution of each principal component from source characteristic element.
 (○) The circle area is equivalent to the magnitude of the variance).

Table 4.2 a) Factor loadings obtained by PCA for various sample groups (Osaka)

Factor	Sample Group I (1977-1984)	Sample Group II (1977-1980)	Sample Group III (1981-1984)	Sample Group IV
1	Al 0.95 Sc 0.94 Ca 0.87 Sm 0.87 Th 0.86 Ti 0.74 Ce 0.71 Fe 0.70 La 0.60 Cs 0.55	Al 0.95 Sc 0.94 Sm 0.92 Ca 0.84 Th 0.82 Fe 0.80 Ti 0.79 La 0.79 Ce 0.72 Cs 0.58 Na 0.53	Al 0.96 Sc 0.96 Th 0.92 Ca 0.90 Sm 0.89 Fe 0.78 Ti 0.68 Cs 0.60 Ce 0.57 Mn 0.57	Al 0.96 Sc 0.94 Th 0.85 Ca 0.86 Sm 0.89
2	Cu 0.81 V 0.77 Mn 0.69 Ni 0.63 Cd 0.62 Pb 0.62	Cu 0.85 V 0.85 Pb 0.82 Mn 0.79 Cd 0.77 Ni 0.63 Br 0.62 Zn 0.53	Zn 0.88 Cr 0.86 Br 0.66 As 0.53 Co 0.52	Co 0.77 Zn 0.67 Cr 0.56
3	Co 0.79 Zn 0.69 Cr 0.66 W 0.60 Cs 0.54 Fe 0.51	Cr 0.84 Co 0.79 W 0.75 Zn 0.72 Br 0.71 Sb 0.53	Sb 0.89 K 0.70 As 0.69 La 0.59 Br 0.52 Pb 0.50	Sb 0.89
4	Sb 0.84 Br 0.83 La 0.55	As 0.86 K 0.78 Sb 0.66	Cu 0.82 V 0.62 Mn 0.60	Cu 0.77 V 0.77 Mn 0.73
5	As 0.79 K 0.75	Na 0.51 Ni 0.69	Na 0.92	

Table 4.2 b) Factor loadings obtained by PCA for various sample groups (Kawasaki)

Factor	Sample Group I (1977-1984)	Sample Group II (1977-1980)	Sample Group III (1981-1984)
1	Zn 0.83 Cd 0.80 Sb 0.77 Br 0.64	Sb 0.90 K 0.88 Zn 0.82 Cd 0.75	Zn 0.90 Cd 0.87 Pb 0.85 Sb 0.61
2	Al 0.88 Sc 0.82 Ca 0.75 Ti 0.74	La 0.88 Sm 0.86 Ce 0.84 Br 0.62	Al 0.92 Sc 0.87 Ca 0.78 Th 0.74
3	Sm 0.80 Ce 0.79 La 0.77 Th 0.66	Sc 0.88 Al 0.85 Ca 0.78 Ti 0.71	Cu 0.84 Fe 0.83 Se 0.70 Co 0.64
4	As 0.79 V 0.74 Mn 0.65	V 0.87 Mn 0.79 As 0.73	La 0.86 As 0.72 Sm 0.60 Br 0.57
5	Cu 0.88 Se 0.71	Cu 0.81 Se 0.76 Na 0.69	Ce 0.69 V 0.53 Th 0.53

1～第4主成分の順位は、サンプル群Ⅰとサンプル群Ⅱでは変わらなかったが、サンプル群Ⅲの順位はサンプル群Ⅰ、Ⅱのものとは異なった。大阪局のグループⅡ（1977～1980年）においては、Cu, Mn, Vなどを要素にもつ第2主成分の燃焼発生源や、Co, Cr, Znなどを要素にもつ第3主成分の鉄鋼工業や金属工業発生源の寄与率が、グループⅠ、Ⅲの場合に比べ特に大きい傾向を示した。

一方、川崎局では第2主成分以下には、希土類元素 La, Sm, Ce を要素にもつ主成分、土壌発生源を意味する Al, Sc, Ca, Ti を要素にもつ主成分、主として燃焼発生源を意味すると思われる As, Mn, V を要素にもつ主成分などが抽出された。ただし、これらの主成分の寄与率はいずれも 0.15～0.10 の範囲にあってその差はわずかであり、したがって寄与率の大きさより定まる主成分の順位は、サンプル群ごとに入れ替わった。また、各主成分の因子負荷量も上位4元素についてはいずれも 0.53～0.92 の範囲内にあり、特徴的な主成分は見られなかった。これらの結果から、川崎局においては、粒子状物質の濃度変動に及ぼす各発生源種の寄与には大きな差はないものと推定された。

サンプル群Ⅰ～Ⅲの解析期間別の解析結果に見られるように、いずれのサンプル群についても、主成分の要素となるある定まった元素のグループが抽出される。これらの元素のグループは、ある種の発生源種を示唆する指標的要素の集まりと考えることができる。元素のグループ（主成分）の順位、すなわち各主成分の分散の大きさは、川崎局の解析結果に見られたように、サンプル群の取り方によって変わることもある。主成分の順位の変動を、主成分分析法での基本となる各元素間の相関係数より検討する。

Table 4.3 は、Fig.4.2 に示した大阪局における4つの主成分について、各主成分の要素となる元素間の相関係数を、サンプル群別に比較したものである。予想されるように、第1主成分の要素となった Al, Sc, Ca, Sm の元素間には、いずれのサンプル群においても高い相関が存在することが認められる。また、元素間により高い相関をもつ元素よりなる主成分ほど、主成分の順位も高くなる傾向がある。Figs.4.3 a,b) は大阪局における第2, 3主成分の要素である2つの元素グループ Cu, Mn, V と As, K, Sb 濃度の 1977～1984 年の経年変化を示したものである。この間、Cu, Mn, V 濃度は減少傾向にあり、As, K, Sb 濃度は逆に増大傾向にある。そしてこのような傾向は、Fig.4.2 中のサンプル群Ⅱ、Ⅲにより前期、後期別に示された各主成分の寄与率の変動にも見られる。

解析期間をTable 4.1 に示した 10 組のランダム期間とした、大阪局におけるサンプル群Ⅳについての解析結果を、Fig.4.4 ならびに先に示した Fig.4.2, Table 4.2 a) に示した。Fig.4.2 は、10 ランダム期間に対し抽出された主成分

Table 4.3 Correlation coefficients matrix of elemental concentration (Osaka)

Al	Sc	Ca	Sm	Cu	Mn	V
Al	1			Cu	1	
Sc	a 0.92 b 0.90 c 0.96	1		Mn	a 0.79 b 0.71 c 0.69	1
Ca	a 0.84 b 0.81 c 0.92	a 0.78 b 0.77 c 0.90	1	V	a 0.61 b 0.73 c 0.37	0.73 0.83 0.59
Sm	a 0.85 b 0.87 c 0.84	a 0.91 b 0.94 c 0.86	a 0.71 b 0.75 c 0.81	1		

Co	Cr	Zn	As	K	Sb
Co	1		As	1	
Cr	a 0.58 b 0.73 c 0.49	1	K	a 0.53 b 0.62 c 0.43	1
Zn	a 0.65 b 0.77 c 0.40	a 0.69 b 0.71 c 0.70	Sb	a 0.38 b 0.71 c 0.57	a 0.47 b 0.63 c 0.54

a. Sample Group I : 1977-1984 (8 Years)
b. Sample Group II : 1977-1980 (4 Years)
c. Sample Group III : 1981-1984 (4 Years)

の平均的順位と、各主成分の平均寄与率を、また Table 4.2 a) は、各主成分について因子負荷量が 0.5以上の元素とその平均因子負荷量を示したものである。一方、Fig.4.4 は、各主成分中の主要元素についての平均因子負荷量とその標準偏差を表わしたものである。

大阪局においては、解析期間をランダムに取った場合においても、第1主成分はA群で表わした Al, Ca, Sc などを要素とし、平均因子負荷量は 0.83~0.96 と他の元素のそれより大きく、その変動範囲は逆に小さかった。これらの結果を別な表現で表わせば、第1主成分と Al, Ca, Sc 元素との相関はきわめて高く、その相関性は解析期間にほとんど依存せず、またこれらの元素が土壌発生源を示唆することから、大阪局における粒子状物質中の元素濃度の変動には、土壌発生源の寄与が最も大きい、といえる。ただし、ここで用いた元素濃度とは、PCA法の適用にあたっては基準化濃度を用いていることから、基準化濃度を意味し、

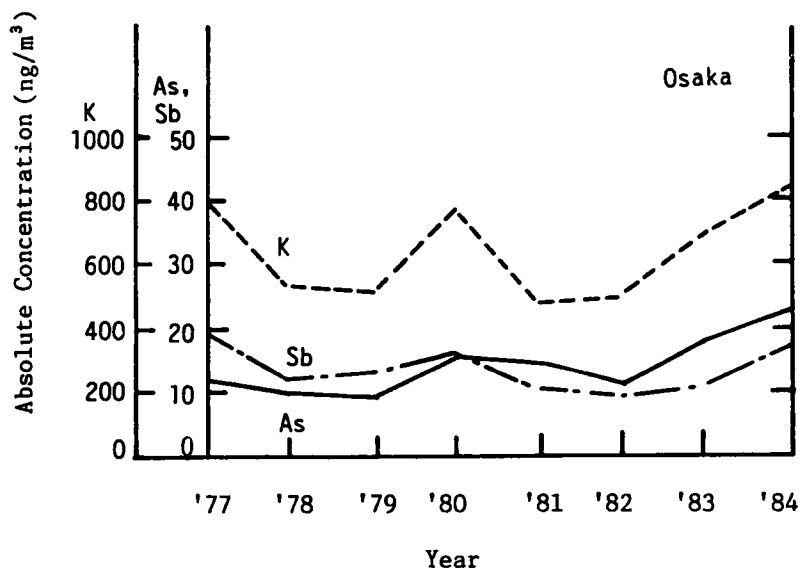
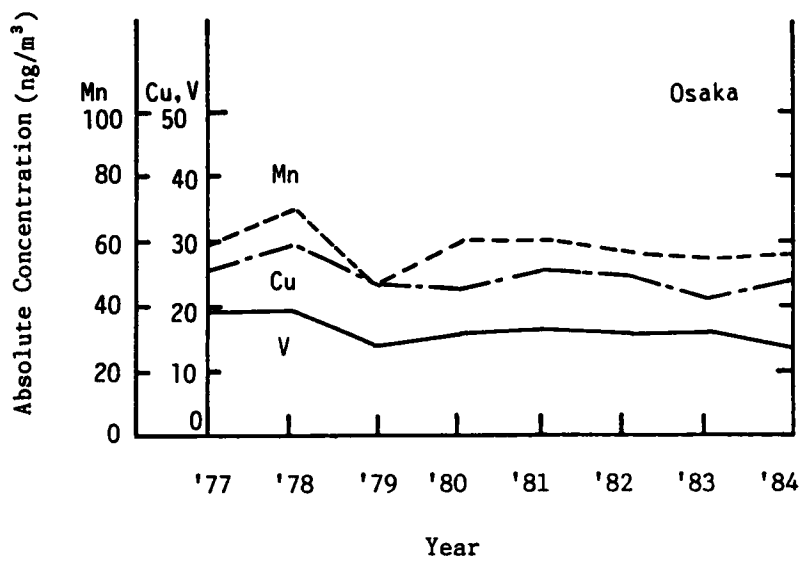


Fig.4.3 Annual variation of elemental concentrations.

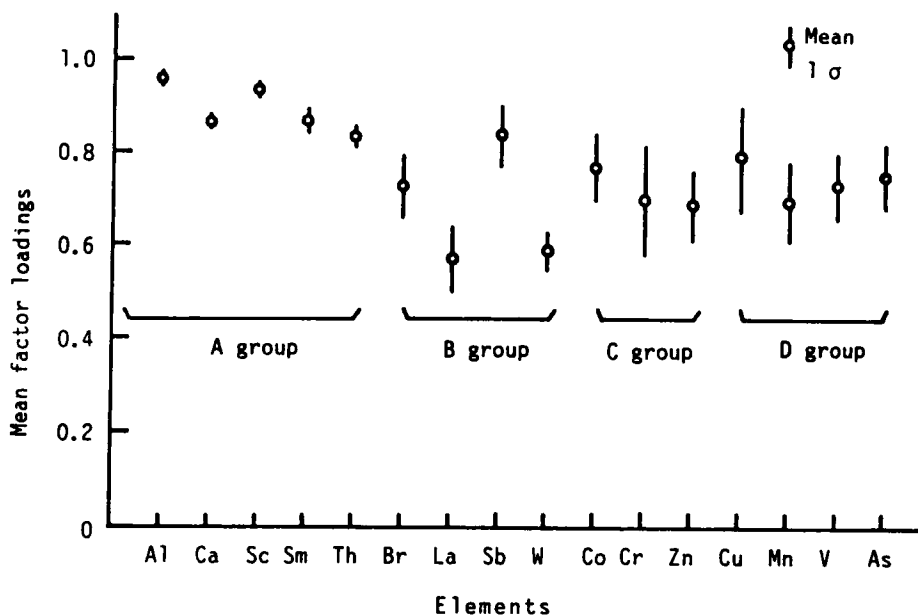


Fig.4.4 Factor loadings obtained by PCA for Sample Group IV.

したがって土壌発生源の寄与も、絶対濃度に対する寄与を意味するものではない。

一方、主として人為的发生源に起因するB, C, D群で表わした、Br~As間の元素の平均因子負荷量は0.59~0.84の範囲にあり、A群の平均因子負荷量より小さく、主成分との相関が小さいことを意味する。また、それらの標準偏差はA群のそれよりはるかに大きいことから、これらの人為的发生源に起因する元素は、解析期間の取り方により影響を受け易いことがわかる。

4.3 PCA法による発生源解析に及ぼす変数の組の影響

ここでは、変数の組の取り方、すなわち解析に用いる金属成分種の取り方により、発生源解析結果にどのような影響があるか（解析の信頼性）について検討した。

4.3.1 解析法

発生源解析にPCA法を適用する場合、一般的にCMB法よりも多数の元素、化学成分を用いる。PCA法では、絶対濃度としての定量的な発生源寄与率を求

めることは不可能であるが、多種類の元素間の相関性を解析して、発生源の同定を行なうことを目的としている。したがって、解析に用いる元素や化学成分を選別することは、発生源を決定する上で重要なこととなる。

一方、浮遊粒子状物質中の化学成分濃度分析といったような微量分析では、分析上の感度や検出限界、測定時間などの制限から、ある限度以上の精度をもって分析できる化学成分は限られてしまう。とくに本研究の最終目標である、時間分解能の高い解析を目的とするような場合には、このような分析上の制限は重要な検討項目となる。ここでは、変数の組の取り方により、PCA法による発生源解析結果にどのような影響があるか（解析の信頼性）について検討した。

本解析に用いたサンプル群は、国設大阪局で1977～1984年の8年間に測定された、浮遊粒子状物質の金属成分濃度データで、変数に相当する元素種としては、次の3つのグループを考えた。第1のグループは、本研究でのPCA法による解析において使用した元素群で、国設大気測定局での全測定元素（31元素）より、測定精度、欠測値の有無を考慮して選定した26元素（Al, As, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Ti, V, W, Zn）群である。第2のグループは、本研究でのCMB法による解析において、6発生源種を仮定した際の指標元素としての10元素（Al, Br, Fe, K, Mn, Na, Pb, Sc, V, Zn）群である。第3のグループは、第1と第2の中間的なグループとした17元素（Al, As, Br, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Pb, Sb, Sc, Ti, V, W, Zn）群である。以下、26, 17, 10元素グループに対する解析を、各々 Case I, Case II, Case III と呼ぶ。

4.3.2 変数の組の影響

変数の組を各々 26, 17, 10 元素とした Case I, Case II, Case III に対する PCA法による解析結果を Table 4.4 に示した。この表に見られるように、前述したサンプル群の影響についての検討結果と同様に、変数の組の違いにより主成分の順位が入れ替わることはあるが、各主成分が示す元素群には変化は見られなかった。

土壌発生源を意味する Al, Sc, Fe, Ti などは、いずれの Case でも第1主成分として抽出された。Case I と Case II では、第2主成分と第3主成分が入れ替わっている以外は、全く同様な結果が得られているものと解釈できる。変数の少ない Case III の場合には、Case I, II の場合に比べ、発生源を推定することは難しく、また変数が欠落するために、抽出されない主成分もでてくる。ここでも Case I, II で抽出された第4主成分は Case III では抽出されなかつ

Table 4.4 Factor loadings obtained by PCA based on several sets of indicator elements

Factor	Case I (26 elements)	Case II (17 elements)	Case III (10 elements)
1	Al 0.95 Sc 0.94 Ca 0.87 Sm 0.87 Th 0.86 Ti 0.74 Ce 0.71 Fe 0.70 La 0.60 Cs 0.55	Al 0.94 Ca 0.91 Sc 0.90 Ti 0.77 Fe 0.66	Al 0.96 Sc 0.94 Fe 0.75
2	Cu 0.81 V 0.77 Mn 0.69 Ni 0.63 Cd 0.62 Pb 0.62	Cr 0.80 Zn 0.78 Co 0.77 W 0.67 Fe 0.54	Pb 0.83 V 0.77 Mn 0.60
3	Co 0.79 Zn 0.69 Cr 0.66 W 0.60 Cs 0.54 Fe 0.51	V 0.85 Mn 0.70 Pb 0.67	Br 0.96 Zn 0.71 Mn 0.61
4	Sb 0.84 Br 0.83 La 0.55	Sb 0.86 Br 0.77	Na 0.79 K 0.75
5	As 0.79 K 0.75	K 0.76 Na 0.71 As 0.64	

26 elements : 17 elements + Cd, Ce, Cs, Cu, La, Ni, Se, Sm, Sb

17 elements : 10 elements + As, Ca, Co, Cr, Sb, Ti, W

10 elements : Al, Br, Fe, K, Mn, Na, Pb, Sc, V, Zn

た。これは Case I, II の第4主成分で因子負荷量が最も大きい Sb が、Case VII の解析には含まれていなかったことによるものである。

なお、本章及び第5章での発生源解析には、主として国設大気測定局で測定された金属元素濃度データを用い、また第7章での発生源解析には、PIXIE分析により得られた金属元素濃度データを用いた。しかしながら、これらの濃度データ中には、浮遊粒子状物質の主要成分である SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ などのイオン成分や、炭素成分（元素炭素、有機炭素）は含まれていない。このため、PCA法による解析においても、イオン成分や有機炭素成分を指標とする2次粒子や、元素炭素成分を指標とするディーゼル自動車などを抽出することはできなかった。

た。

P C A法による発生源解析では、Case I, II の結果にも見られたように、むやみに変数を多くする必要もないが、当該地域の発生源を特定できる化学成分データを取入れができなかった場合には、それに対応した発生源を主成分として抽出することはできないのであるから、解析結果の解釈に当たっては使用データの中味にまでさかのぼって考察する必要がある。また、発生源解析を意図した浮遊粒子状物質の測定においては、想像される発生源種をできる限り網羅できる測定計画を立案することが望まれる。

4.4 P C A法による発生源解析に及ぼすデータ中の誤差の影響

ここでは、主成分分析に使用する粒子濃度データ中に誤差が含まれている場合、それらの誤差がP C A法による発生源解析に及ぼす影響（解析の信頼性）について検討した。

4.4.1 解析法

大気エアロゾルの元素濃度の測定においては、一般にサンプリングや分析に起因した誤差を伴う。ここでは、国設大阪局で 1977-1984 年の 8 年間に測定された、浮遊粒子状物質の金属成分濃度データにランダム誤差を加算した模擬濃度データを作成し、P C A法により模擬濃度データに対する発生源解析を行い、それらの結果を相互に比較して誤差の影響を調べた。

すなわち、国設大阪局におけるサンプル j 中の元素 i の濃度データ x_{ij}^* に、次式で表わされるランダム誤差を加算し、模擬的誤差を含むデータ x_{ij} を作成した。

$$x_{ij} = x_{ij}^* \{ 1 + (\delta / 100) \varepsilon \} \quad (i=1, \dots, 26; j=1, \dots, 96) \quad (4.5)$$

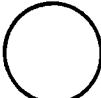



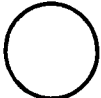



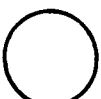



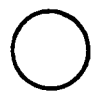



ここで、 ε は平均が 0、標準偏差が 1 となるような正規乱数で、ランダム誤差は設定した大きさの測定誤差 δ (%) と正規乱数との積で与えられた。なお、測定誤差 δ は 10, 20, 30% とした。大気エアロゾル粒子中の元素濃度は、測定方法や分析感度などによりその誤差範囲は実際には異なるが、ここでは、各元素の持つ誤差はすべて一様なランダム誤差と考え、解析対象 96 サンプル、26 元素すべてについて発生した乱数値 ε を基に式 (4.5) に従って x_{ij} を求めた。

模擬データは、各測定誤差に対し 10 組ずつ作り、それぞれに PCA 法を適用し、以下の考察にはこれら 10 組の解析結果の平均値を用いた。

なお、ここには示していないが、誤差の許容範囲を判定するために、測定誤差 δ の 10~20% 間をさらに細分し、 $\delta = 12.5, 15, 17.5\%$ についても、同様に検討した。

4.4.2 誤差の影響

国設大阪局における 8 年間 96 サンプル、変数 = 26 元素濃度、すなわち 4.2

Factor	O S A K A			
	1	2	3	4
Original data (1977-1984) Variance	 6.84	 3.76	 3.30	 2.76
Random error 10 %	 6.46	 2.84	 2.81	 1.75
Random error 20 %	 5.65	 2.17	 1.92	 1.75
Random error 30%	 4.27	 1.80	 1.60	 1.54

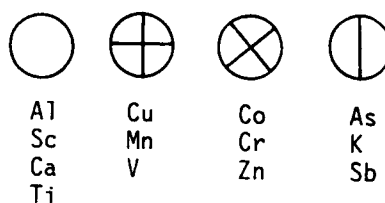


Fig.4.5 The variance contribution of each component for random error data (10-30%).
(○ The circle area is equivalent to the magnitude of variance).

節におけるサンプル群 I を、ここでは誤差 0 % の基本データとした。PCA 法により誤差 0 % データより抽出された、第 1 ～第 4 主成分を構成する元素は、それぞれ (Al, Sc, Ca), (V, Cu, Mn), (Co, Cr, Zn), (As, K, Sb) で、それらの分散 (寄与率) は Fig.4.5 に示したように、各 6.84(0.283), 3.76(0.145), 3.30(0.127), 2.76(0.108) であった。

式(4.5)により作成された、10, 20, 30% の模擬的誤差を含む各 10 組のデータから、PCA 法により抽出された上記 4 元素グループからなる主成分の平均分散を Fig.4.5 に示した。また Fig.4.6 には因子負荷量を示した。Table 4.5 は、誤差 20% の場合を例として、10 組の個々の Run について第 1 ～第 5 主成分の構成元素とその因子負荷量を示したものである。Fig.4.6 は誤差 0 % で抽出された第 1 ～第 5 主成分の構成元素中、主要な元素について各誤差データ 10 組についての平均因子負荷量とその標準偏差を示したものである。

Table 4.5 に例示したような誤差を含む個々の Run についての解析結果をみると、ランダム誤差が 10% の場合には、各主成分を構成する元素 (因子負荷量が 0.5 以上) は、誤差 0 % の場合とほとんど変化なく、因子負荷量が多少変わった程度であった。しかし、誤差が大きくなるに従って各主成分を構成する元素群

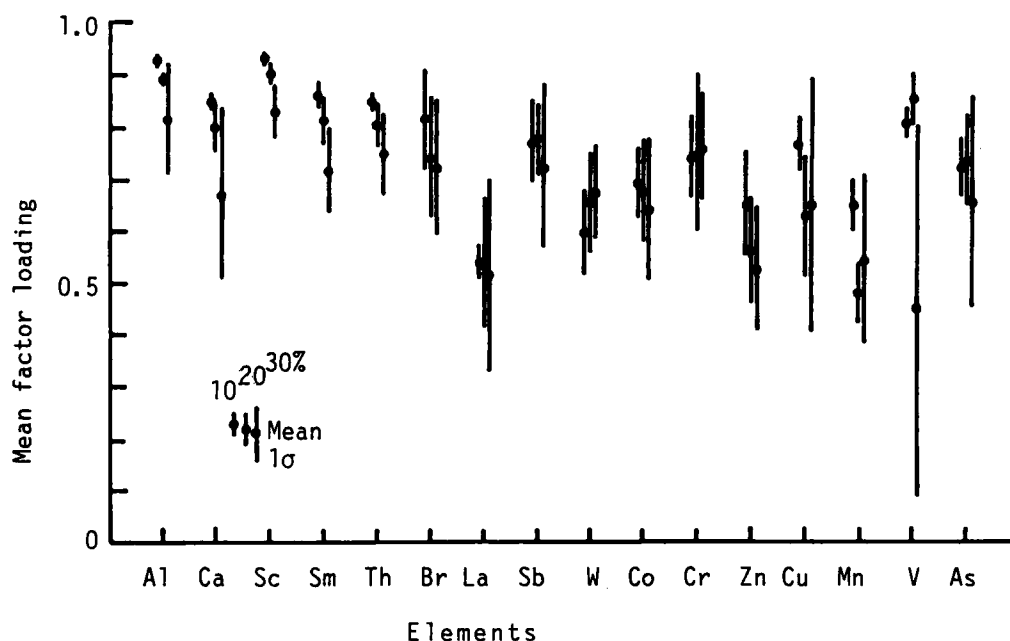


Fig.4.6 Factor loadings against error inhering in environmental data.

Table 4.5 Factor loadings for 20 % random error data

Factor	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Run 7	Run 8	Run 9	Run 10
1	Sc 0.90 Al 0.87 Ca 0.83 Th 0.80 Sm 0.76 Ti 0.70	Sc 0.92 Al 0.90 Th 0.88 Sm 0.83 Ca 0.76 Ti 0.67	Al 0.89 Sc 0.88 Th 0.85 Sm 0.78 Ca 0.76 Ti 0.66	Sc 0.92 Al 0.90 Ca 0.87 Th 0.80 Sm 0.80 Ti 0.60	Sc 0.88 Al 0.88 Sm 0.84 Th 0.83 Ca 0.77 Ti 0.78	Sc 0.93 Al 0.89 Sm 0.85 Th 0.75 Ca 0.72 Ti 0.53	Sc 0.92 Al 0.90 Ca 0.81 Th 0.80 Sm 0.78	Sc 0.90 Al 0.89 Sm 0.88 Ca 0.83 Th 0.82	Sc 0.91 Al 0.90 Sm 0.83 Th 0.81 Ca 0.78 Ti 0.72	Al 0.92 Sc 0.87 Ca 0.84 Sm 0.79 Ti 0.73
2	Cr 0.84 Co 0.72 Zn 0.53	As 0.79 Pb 0.72	Co 0.74 Zn 0.71 Cr 0.69	Br 0.85 Sb 0.69 W 0.65 La 0.44	Br 0.77 Sb 0.73 La 0.70 W 0.53	Zn 0.75 Cr 0.74 Co 0.70	Pb 0.82 As 0.74 Co 0.62	Br 0.89 Sb 0.67 La 0.65 Zn 0.59	Br 0.83 Sb 0.77 La 0.65 W 0.64	Br 0.82 Sb 0.81 La 0.61 W 0.48
3	Pb 0.79 As 0.71	Sb 0.84 Br 0.57 La 0.45	W 0.77 Br 0.75 Mn 0.49	Co 0.74 Fe 0.57 Zn 0.52 Pb 0.52	Cr 0.77 Co 0.74 Zn 0.54	Br 0.74 Sb 0.74 La 0.64	Cd 0.88 Cu 0.66 Se 0.64	W 0.73 Co 0.66	Pb 0.83 As 0.62	Co 0.80 W 0.69 Pb 0.58
4	Sb 0.85 Br 0.71 Mn 0.40 La 0.40 W 0.37	Se 0.86 Ca 0.59	V 0.82 Cu 0.72 Mn 0.53	Cd 0.83 Cu 0.74	V 0.74 Ni 0.83 Pb 0.65	Cu 0.78 Cd 0.61 Mn 0.52	Cr 0.86 Ca 0.54 Zn 0.44	As 0.86 Cu 0.60 Pb 0.51	V 0.85 Cu 0.62 Mn 0.54	V 0.89 Cu 0.49 Mn 0.45
5	Se 0.80 Cu 0.78	Cr 0.85 Zn 0.43 Co 0.43	Pb 0.83 As 0.57	K 0.79 As 0.76	Cd 0.93 Cu 0.46	W 0.71 As 0.69	Sb 0.84 Br 0.51	Ni 0.86 Pb 0.56	Cr 0.87 Zn 0.56 Co 0.53	Se 0.92

は変化し、一部の Run においては 20% 程度のランダム誤差でも、第 3 主成分以上の主成分に誤差 0% では見られなかった元素群が出現し、また主成分の順位も入れ替わる傾向がみられた。さらに誤差が 30% に増加すると、1~2 元素のみで構成する主成分が多数出現し、第 3 主成分以上の主成分については、解釈も困難となった。

誤差と因子負荷量との関係は Fig.4.6 に見られる。30% 程度までの誤差であれば、常に第 1 主成分を構成する A 群の元素については、誤差が増大するのに伴い、平均因子負荷量は減少し、10 組についての標準偏差は増大する傾向が見られる。一方、誤差の増加に伴い主成分の元素群が変化・分割し、その結果主成分間を移動したり、1~2 元素で主成分を構成するような元素 Mn, V, W, As などほどの主成分の因子負荷量を取るべきか判定できず、結果としても定性的な傾向は見られない。したがって、Fig.4.6 中の誤差 20, 30% に対する Mn, V, W, As 値は、あまり意味を持たず参考値として見るべきと思われる。

このような濃度データを基にした PCA 法による発生源解析において、濃度データの誤差が解析結果に著しい影響を及ぼす原因としては、ランダム誤差により、本来元素濃度間に存在している相関関係がくずれ、したがって、誤差がランダム誤差であっても、変数（元素濃度）間の相関係数を基に解析する PCA 法においては、測定誤差が解析結果に大きく影響するものと考えられる。

以上の結果、ならびに誤差の許容範囲を判定するために実施した $\delta = 12.5, 15, 17.5\%$ についての検討結果より、PCA 法による発生源解析において許容されうる濃度データの最大測定誤差は、15% 程度と結論された。

4.5 まとめ

本章では、解析に用いるデータのサンプル群や変数、あるいはデータ自身の精度が、主成分分析法の解析結果に及ぼす影響（主成分分析法の信頼性）について検討した。以下に主要な結果をまとめた。

サンプル群が変わった場合、主成分の順位が変化する場合もあったが、導出された主成分を示す元素群に変化はなく、元素群の区分や発生源種の同定には影響しないことが確認された。このことは逆に、PCA 法による発生源解析では、サンプル数が少なくても 40 程度であれば、対象サンプル（ここでは対象期間）に対応した発生源解析が可能であることを示唆しているものである。

PCA 法による発生源解析では、変数として何を取り入れるかに依存する。むやみに変数を多くする必要もないが、当該地域の発生源を特定できる化学成分デ

ータを取入れことができなかつた場合には、それに対応した発生源を主成分として抽出することはできない。したがって、解析結果の解釈に当たっては使用データの中味にまでさかのぼって考察する必要がある。また、発生源解析を意図した浮遊粒子状物質の測定においては、想像される発生源種をできる限り網羅できる測定計画を立案することも必要である。

変数（元素濃度）間の相関係数を基に発生源解析を行なうPCA法においては、濃度データ中にの誤差が入ると、濃度間に本来存在している相関関係がくずれ、解析結果に大きく影響する。PCA法による発生源解析に及ぼす誤差の影響についての検討結果によれば、PCA法による発生源解析において許容されうる濃度データの最大測定誤差は、15%程度となった。

参考文献

1. 奥野忠一外：多変量解析法、日科技連（1982）
2. M.G. Kendall著、奥野忠一、大橋靖雄共訳：多変量解析、培風館（1981）
3. 例えば、N.Z. Heidam：Atmos. Environ., 21, 1203-1217（1987）
4. 例えば、R.C. Henry：Atmos. Environ., 21, 1815-1820（1987）
5. 一般環境大気測定局測定結果報告：昭和 52-59 年、環境庁大気保全局大気規制課

5. リセプターモデルによる発生源解析

本章では、国設測定局等で測定された浮遊粒子状物質中の金属成分濃度の実測データに対し、CMB法及び主成分分析法（PCA法）を適用し発生源解析を行い、粒子状汚染に対する発生源寄与の地域的・季節的特徴について検討した。

なお、CMB法については解析に先立ち、解析において仮定した発生源種の数、あるいは解析に利用する元素の数や種類が、解析結果に及ぼす影響についても検討した。

5.1 発生源解析対象事例と使用データ

5.1.1 解析対象事例

本章では、既存の環境濃度データにCMB法およびPCA法を適用し、発生源解析を行い、地域的・季節的な発生源寄与特性について検討した。なお、CMB法に関しては事例解析に先立ち予備解析を実施した。以下に解析事例の概要をまとめた。

CMB法による発生源解析では、

- (1) 予備解析：解析において仮定した発生源種の数、あるいは解析に利用する元素種の数や種類が、解析結果に及ぼす影響について検討した。解析には、次に述べる事例解析Ⅰと同じデータを用いた。
- (2) 事例解析Ⅰ：9国設大気測定局において1977年4月～1985年3月の96ヶ月間に測定された浮遊粒子状物質の金属元素濃度データ¹⁾を用い、各測定局における発生源寄与率を求め、都市域、非都市域における発生源寄与率変動特性を調べた。
- (3) 事例解析Ⅱ：小地域内における発生源種別寄与率の地域分布について検討するため、大阪府内の8地点で実施された「浮遊粒子状物質対策検討調査」²⁾で得られた化学成分濃度データを用い、発生源種別の寄与率を推定した。なお本調査では、金属元素成分以外の炭素成分、及び NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ などのイオン成分濃度も測定されており、これらについては総浮遊粒子状物質(SPM)濃度に対する比として求めた。

一方、PCA法による発生源解析では、

(4) 事例解析Ⅲ：上記9国設大気測定局データを用い発生源解析を行い、大阪、川崎を中心に各地域ごとの各種発生源種の変動傾向を検討した。

5.1.2 発生源プロファイルデータ

CMB法により発生源寄与率を推定する際には、本来それぞれの地域・解析対象期間に応じた発生源種を仮定し、またそれに対応する発生源プロファイルデータを用いるべきであるが、地域別・期間別に整備されたデータがないため、ここでは全解析対象ケース、全地域、全期間について Table 5.1 に示した発生源プロファイルデータを用いた。なお参考までに、溝畑³⁾、Johnson⁴⁾、Stevensら⁵⁾の報告を基に、各種発生源の指標元素と考えられる元素について、その化学組成を微小粒子、粗大粒子別に Table 5.2 にまとめた。

Table 5.1 Source profile data used in CMB analysis
(unit : g/g-SPM)

	Soil	Auto	Refuse	Marine	Oil	Iron
Al	5.34E-2	1.47E-3	4.20E-3	0.29E-6	2.10E-3	9.99E-3
Br	1.48E-5	4.49E-3	8.30E-4	1.88E-3	8.50E-6	1.44E-4
Fe	9.53E-2	4.12E-3	6.10E-3	0.29E-6	4.60E-3	1.57E-1
K	1.50E-2	1.15E-3	2.00E-1	1.10E-2	8.50E-4	1.32E-2
Mn	1.71E-3	3.61E-5	3.30E-4	0.58E-7	1.20E-4	2.20E-2
Na	2.72E-2	2.65E-4	1.20E-1	3.04E-1	1.00E-2	1.36E-2
Pb	0.00E-1	2.71E-2	1.70E-2	0.01E-7	3.30E-4	1.44E-2
Sc	7.04E-6	2.31E-7	0.46E-6	0.01E-7	0.09E-6	1.32E-6
V	9.90E-5	2.38E-6	2.70E-5	0.58E-7	9.20E-3	1.35E-4
Zn	2.83E-3	1.51E-3	2.60E-2	0.29E-7	4.00E-4	5.15E-2

5.34E-2 Means 5.34×10^{-2}

Table 5.2 Marker elements for various sources

Source	Fine particles	Coarse particles
Fuel oil combustion	V, S, As	
Coal combustion	Sc, S, Se	Al, Sc
Iron & Steel Ind.	Mn, Cr	Mn, Fe, Cr
Nonferrous metal Ind.	Cu, Zn, As, Sm, Sb	Cu
Cement		Ca
Refuse combustion	Zn, K, Pb, Sb	K
Gasoline automobile	Pb, Br, C, Pb	Pb, Br
Soil		Si, Al, Ti, Sc
Marine	Na, Cl	Na, Cl

一方、仮定すべき発生源種については、いずれの都市についても、土壌(Soil)、海塩(Marine)、廃棄物焼却場(Refuse)、石油燃焼(Oil)、鉄鋼工業(Iron)の5発生源種を仮定し、また仮定した各発生源種に対応する指標元素として8元素(Al, Fe, K, Mn, Na, Sc, V, Zn)を選定した。ただし、仮定する発生源種数及び解析に利用する元素の数やその種類の影響に関する検討においては、前述した5発生源種-8元素を基本条件とし、さらに発生源種としてガソリン自動車を、解析用元素として Pb または Br または Pb & Br を加味した下記5比較条件を設定した。

基本条件

5 発生源種-8 元素(Al, Fe, K, Mn, Na, Sc, V, Zn)

比較条件

- ① 5 発生源種-9 元素(8 元素+Pb)
- ② 5 発生源種-9 元素(8 元素+Br)
- ③ 5 発生源種-10 元素(8 元素+Pb and Br)
- ④ 6 発生源種-9 元素(8 元素+Pb)
- ⑤ 6 発生源種-10 元素(8 元素+Pb and Br)

なお、CMB法による事例解析Ⅱでは、比較条件⑤の6発生源種-10元素として解析したが、自動車ガソリンの無鉛化が進み、現在では Pb, Br 含有ガソリンはほとんど使用されていない⁶⁾ ため、Pb, Br による自動車排ガスの寄与を参考値として示し、総合評価では未同定(Unknown)発生源として取り扱った。

5.1.3 環境濃度データ

1) 国設大気測定局における測定データ

浮遊粒子状物質の化学成別濃度は、CMB法、PCA法による発生源寄与解析における基本的データである。日本の国設大気測定局では、1974年に7局で浮遊粒子中の元素別濃度の測定が開始されて以来、測定地点、測定元素数とも年々拡充され、1985年には野幌、筧岳といった非汚染地区も含めて合計16地点で測定が行われている。

国設大気測定局における浮遊粒子状物質試料は、標準サンプリング法としてのサイクロン式分粒装置付ローボリュウムエアサンプラーで捕集され、捕集粒子中の金属元素濃度は、中性子放射化分析法および蛍光X線分析法により定量されている。分析結果は Al, Cd, Fe, Pb, Zn など31元素について、月平均濃度として報告されている¹⁾。

CMB法による予備解析及び事例解析Ⅰでは、札幌、仙台、新潟、東京、川崎、

Table 5.3 Sampling sites and number of samples for analysis

Area	Period	Number of samples
Sapporo	1977.4-1985.3	94
Sendai	1977.4-1985.3	95
Niigata	1977.4-1985.3	93
Tokyo	1977.4-1985.3	94
Kawasaki	1977.4-1985.3	93
Osaka	1977.4-1985.3	93
Amagasaki	1977.4-1985.3	94
Matsue	1977.4-1985.3	95
Omuta	1977.4-1985.3	94

大阪、尼崎、松江、大牟田の9国設大気測定局において、1977年4月～1985年3月の96か月間に測定された浮遊粒子状物質金属元素濃度データ中、上記8～10元素の濃度データを使用した。本研究では欠測状況を勘案し、各測定局に応じた93～96サンプルを用いた。Table 5.3 は本解析に用いた各測定局の測定場所、サンプル数を示したものである。

一方、PCA法による事例解析ⅢでもCMB法の場合と同様に、9測定局において同じ96ヶ月間に測定された金属元素濃度データを用いた。ただし、PCA法

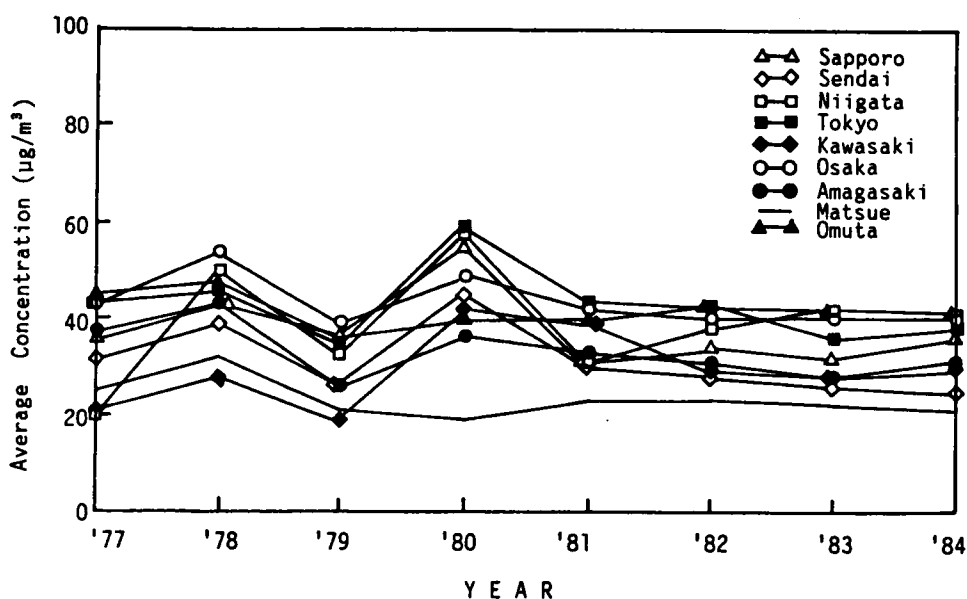


Fig.5.1 Annual variation of SPM concentration.

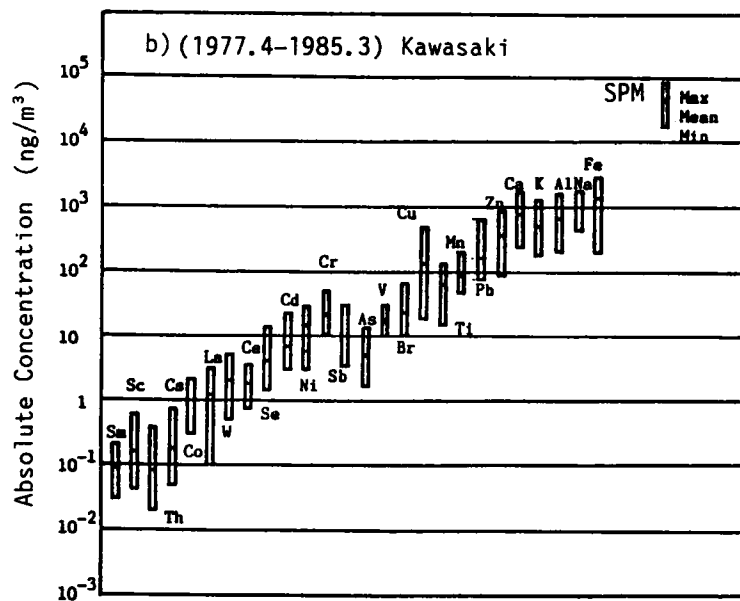
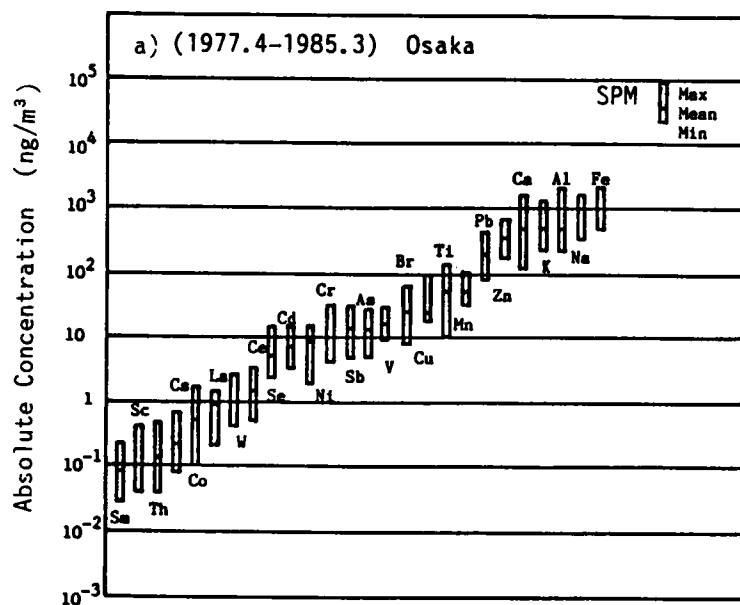


Fig.5.2 Average elemental concentrations
at national air sampling stations.

では全31測定元素より測定精度、欠測値の有無を考慮して26元素 (Al, As, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sm, Th, Ti, V, W, Zn) を選定した。

解析対象9都市、解析対象期間 1977~1985 年における浮遊粒子状物質 (SPM) の推移を簡単にレビューする。9都市における SPM の年平均濃度推移をFig.5.1に、また主要元素の8年間についての平均濃度、最大・最小濃度を Appendix に示した。1981年以後における各都市の SPM濃度の年間推移は、東京で若干上昇しているのを除き、他地域ではほぼ横ばい状態となっている。また、大阪、川崎、大牟田など工業都市における SPM濃度は、松江、仙台などの非工業都市のそれに比べ若干高い傾向がみられる。

大阪局と川崎局における 26元素及び SPM の平均濃度、及び最大、最小濃度を Figs.5.2 a), b) に示した。これら 26元素間には、4~5 オーダの濃度差があることがわかる。またこれらの金属成分が浮遊粒子状物質中に占める割合は、合計で 10数%程度であり、残りの大部分は C, O, N, S, H などの軽元素類よりなるものと考えられる。

大阪局における SPM及び Mn, Zn, V 濃度の8年間の月別変動を Fig.5.3 に示した。1977~1985 年にかけて SPM 濃度に大きな変化は見られないが、各年については4月を中心とした春期と11, 12月を中心とした冬期に高濃度となる傾向が

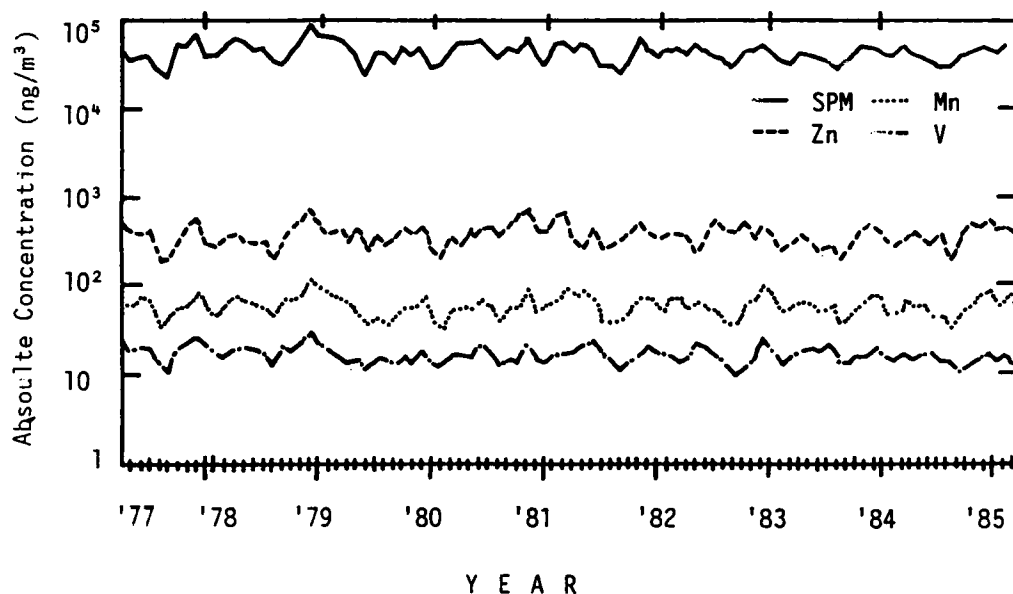


Fig.5.3 Annual variation of SPM, Mn, Zn, V conc. at Osaka.

見られる。また、Mn, Zn, V 濃度にもこの間大きな変化はなく、各元素間には類似な変動パターンがみられる。Fig.5.4 は大阪局での 1977~84 年における Al, Na, Br, Sb の年平均濃度の経年変化を示したものである。Al と Na は若干の年間変動はあるものの、全体として大きな変化は認められないのに対し、Br, Sb濃度は年々増加していることがわかる。

なお、解析対象9都市について、測定地点の地域区分、工業製品出荷額、及びガス状汚染物質(SO₂, NO₂, NO, CO)の年平均濃度(1979年度)を Table 5.4 示した。

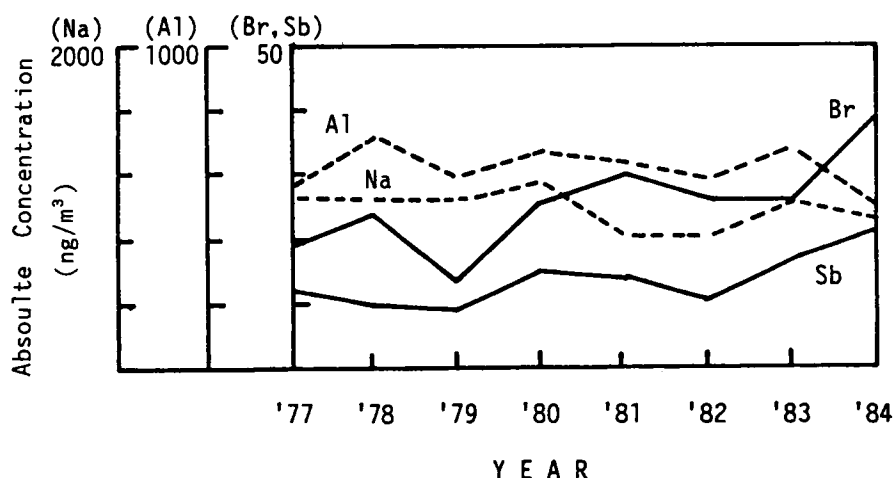


Fig.5.4 Annual variation of Na, Al, Br and Sb at Osaka.

Table 5.4 Products yields and gaseous pollutants in national air sampling stations in Japan (1980)

Area	Classification	Products yields (100 Million Yen)	Average annual conc.(ppm)			
			SO ₂	NO ₂	NO	CO
Sapporo	Residential	5,622	0.010	0.018	0.016	1.1
Sendai	Commercial	5,497	0.008	0.018	0.016	0.8
Tokyo	Residential	113,550	0.018	0.028	0.026	0.9
Kawasaki	Residential	49,388	0.015	0.033	0.031	1.0
Niigata	Residential	6,565	0.008	0.014	0.008	0.5
Osaka	Half-Indust.	60,496	0.011	0.033	0.036	1.1
Amagasaki	Residential	16,545	0.011	0.028	0.025	0.9
Matsue	Non-designated	539	0.003	0.004	0.002	0.4
Omuta	Residential	2,256	0.011	0.016	0.012	0.7

2) 大阪における「浮遊粒子状物質対策検討調査」データ

CMB法による事例解析Ⅲでは、大阪府「浮遊粒子状物質対策検討調査」報告書(1985)²⁾中の浮遊粒子状物質化学分別濃度データを用い、小地域内における発生源種別寄与率の地域分布について検討した。本報告書によれば調査の概要は以下の通りである。

浮遊粒子状物質の測定は、Table 5.5 に示した大阪府内の8地点において、1984.04.26～1985.03.19の期間内に季節別に4回実施された。すなわち、春期：1984.05.07～05.21、夏期：1984.07.23～08.06、秋期：1984.10.15～10.29、冬期：1984.01.21～02.04の各2週間である。

浮遊粒子状物質は2台のサイクロン式分粒装置付ローボリウムエアースンプラーを用いて採取された。金属成分はメンブレンフィルターに捕集され、機器的中性子放射化分析法及びエネルギー分散型蛍光X線分析法により、合計42元素を分析された。水可溶性物質(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ など)はイオンクロマト法により、また炭素成分は熱分解法によりそれぞれ分析された。なおこの調査では、炭素成分(有機炭素、元素状炭素)及び NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ などのイオン成分濃度も測定されているが、ここではこれらは浮遊粒子状物質濃度に対する比として評価した。

5.2 予備解析：CMB法による発生源解析に及ぼす解析条件の影響

CMB法による発生源寄与解析は、対象地域の発生源種が予め特定でき、かつそれらの発生源プロファイルが既知の場合に適用できる手法であり、また解析に当たっては、発生源に特徴的な元素＝指標元素を選定する必要がある。ここでは、

Table 5.5 Sampling sites in Osaka Prefecture

Area	Sampling points	Classification
Yao	Roof, 2F	Residential area
Univ. of Osaka	Roof, 4F	Residential area
Prefecture		
Kougai Kansai	Roof, 4F	Half-Industrial area
Center		
IbaraKi	Roof, 8F	Commercial area
Neyagawa	Roof, 3F	Residential area
Ikeda	Roof, 2F	Residential area
Kaizuka	Roof, 3F	Residential area
Tondabayashi		Residential area

仮定した発生源種や、解析のために選定した元素種が、解析結果に及ぼす影響について既存の実測データを基に検討した。

解析条件は、前述したように5発生源種-8元素を基本条件とし、さらに発生源種としてガソリン自動車を、解析用元素として Pb または Br または Pb & Br を加味した5比較条件を設定した。基本条件、5比較条件下で求めた各発生源種の、96データセットに対する平均寄与率を Fig.5.5 に比較し示した。

比較条件①、②及び③では、発生源数を基本条件と同じ5発生源と仮定し、解析に利用する元素種を必要な指標元素以外の元素をも含め、最小自乗近似したものである。指標元素以外の元素 i (ここでは Pb, または Br, または Pb & Br) を含めた場合、相対的に大きな a_{ik} を持つ発生源種の推定寄与率に影響を及ぼすことがわかる。すなわち本解析例では、解析元素にPbを加えた場合には廃棄物焼却場と鉄鋼工業の、またBrを加えた場合には海塩と鉄鋼工業の寄与率が、それぞれ基本条件下での寄与率と異なる結果となった。なお、第3章の検討結果に見られたように、海塩粒子は廃棄物焼却場や鉄鋼工業の寄与率推定結果にも影響される。したがってここでも、比較条件①に見られるように、Pbのみを解析に加え廃棄物焼却場や鉄鋼工業の寄与率が変わった場合にも、また比較条件②に見られるように、Brのみを解析に加え鉄鋼工業の寄与率が変わった場合にも、共に海塩粒子の推定寄与率に大きな差が生じた。

一方、Pb, Brをガソリン自動車の指標元素として取り上げ、発生源種に自動車を、解析元素に Pb, Br を加えた比較条件④及び⑤では、どの発生源種の寄与率

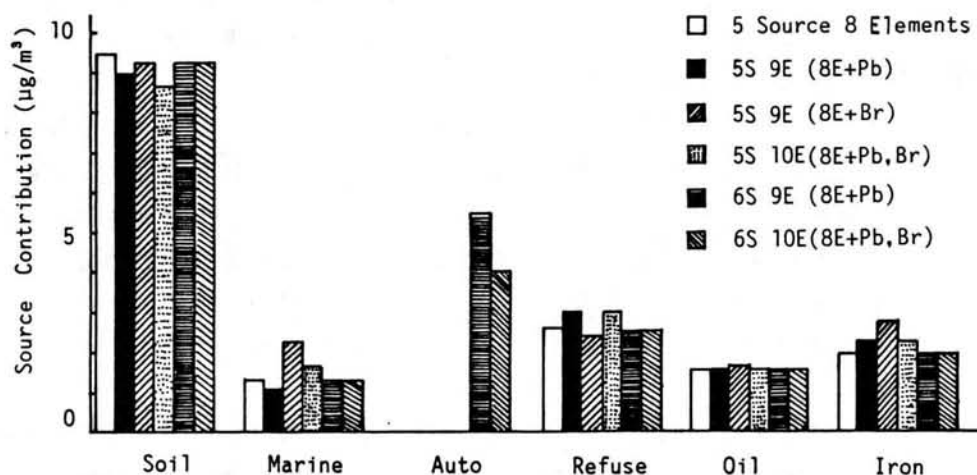


Fig.5.5 Results of CMB analysis based on several sets of indicator elements.

推定結果も、基本条件の解析結果と差はほとんどないことが見て取れる。ただし、ガソリン自動車そのものの寄与率推定結果は、比較条件④、⑤で大きく異なる。これらの結果からも、CMB法による発生源解析における寄与率の推定精度は、指標元素の選定の仕方、及びそれら指標元素の発生源プロファイル a_{ik} に大きく依存することがわかる。

また、第3章のCMB法の信頼性の解析で、石油燃焼発生源のような固有性の高い指標元素をもつ発生源の場合には、発生源寄与率の推定精度は、発生源プロファイル中の当該指標元素の a_{ik} 値のみに依存し、他の発生源種や解析に使用する元素種の影響はほとんど受けないことが確認された。Fig.5.5 に示した6条件に対する石油燃焼発生源の寄与率推定結果にはほとんど差がなく、これらの結果は上記結論を裏付けるものである。

5.3 事例解析 I : CMB法による都市域、非都市域の発生源解析

国設大気測定局で測定された元素別濃度データを基に、9都市における発生源種別寄与率を推定した。ここでは、国設大阪局を中心に9都市における発生源寄与の地域的・季節的特徴について考察した。

5.3.1 発生源種別寄与率の季節的変動特性

大阪国設大気測定局において、1977～1985年度に測定された浮遊粒子状物質の元素濃度データに対し、CMB法により推定した5発生源種の絶対濃度で表わした月別寄与変動を Figs.5.6 a)～e) に示した。

8年間96サンプルについての土壌発生源寄与率は、絶対濃度で $4.2 \sim 28.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、相対値で12.8～52.0%の範囲にあり、それらの平均値は各々 $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、21.8%で、仮定した5発生源種中では最大の寄与を示した。土壌発生源寄与の経月変化では、毎年春期にピークをもつが、これは大陸性の黄砂や春の嵐による土砂の巻き上げによるものと考えられる。とくに1979～81年の春期における推定寄与率は、絶対値で $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えているが、これは同時期に発生した大規模な黄砂の影響によるものとみられる。

海塩粒子の寄与率は、絶対濃度で $0 \sim 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、相対値で $0 \sim 12.0\%$ の範囲にあり、それらの平均値は $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3.0%であった。推定結果は月毎に大きく変化し、周期的な変動は見られない。

人為的発生源である廃棄物焼却場、石油燃焼、鉄鋼工業の8年間における平均

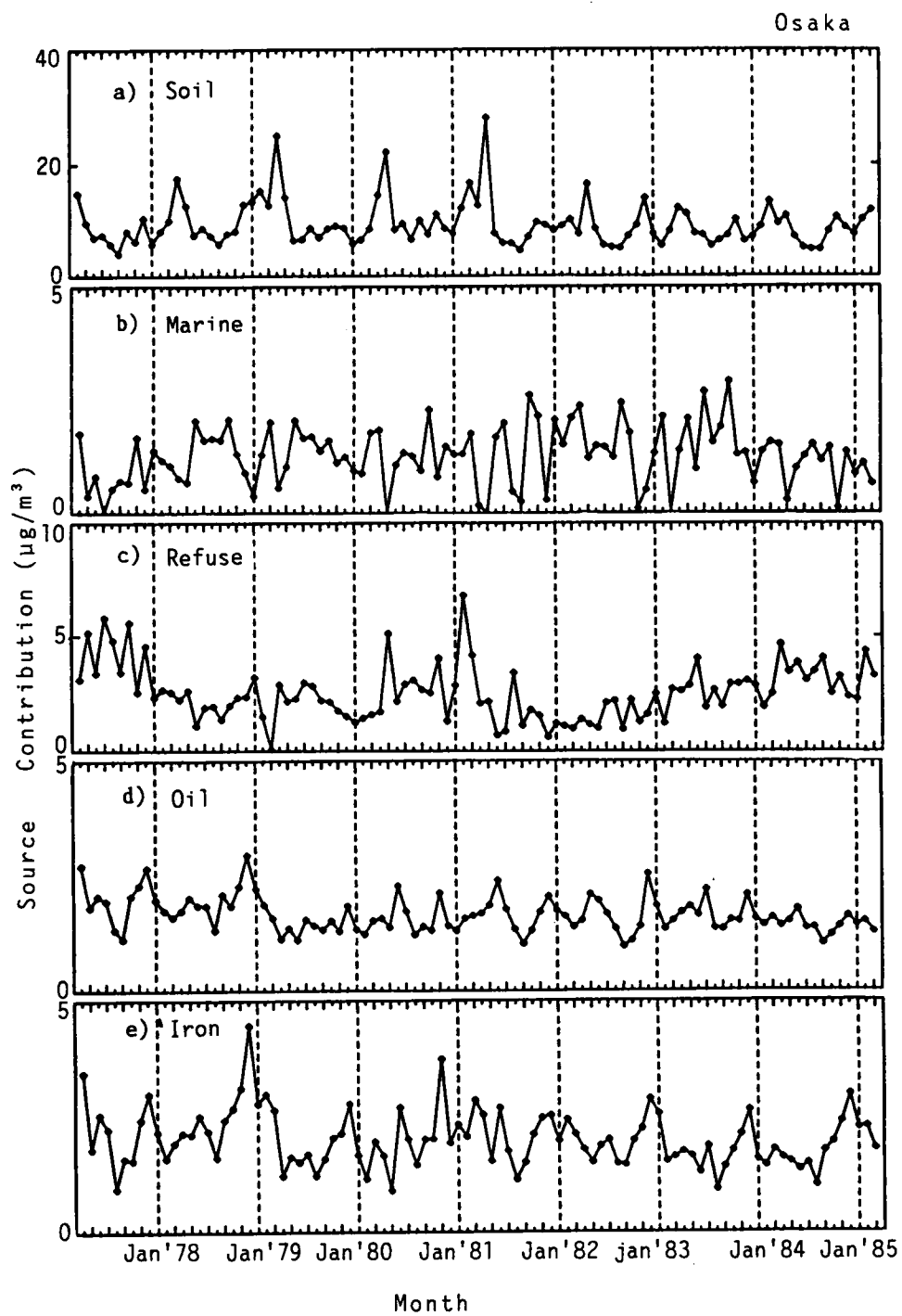


Fig.5.6 Monthly contribution of each source by CMB method.

寄与率は、廃棄物焼却場が絶対濃度で $2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；相対値で 6.9%、石油燃焼が $1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；3.8%、鉄鋼工業が $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；4.7%であった。Figs.5.6 c)-e) にもみられるように、廃棄物焼却場の寄与率は、月毎にもまた年毎にも大きく変動し、その寄与率の変動範囲は $0.1 \sim 8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と大きく分散しているのに対し、鉄鋼工業のそれは $0.8 \sim 4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とやや小さい分散となっている。一方、石油燃焼の寄与率の変動範囲は、 $1.0 \sim 2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ときわめて小さく、全体としてわずかに寄与率の減少傾向が見られるものの、8年間を通しほとんど変化がなく、また月別にも12月頃に寄与率が高くなる傾向が見られるもののその変動は小さい。人為的発生源の寄与濃度が11~12月に高くなるのは、大気が安定し拡散条件が悪くなり、大気中に長時間滞留するためと考えられる。なお、このような11~12月に高濃度となる傾向は、人為的発生源がその大部分を占めるガス状大気汚染物質の濃度変動についても、同様な傾向が見られる。

5.3.2 発生源種別寄与率の地域的特性

CMB法により推定された各地域における、8年間の発生源種別平均寄与率を Figs.5.7 a), b) に示した。Fig.5.7 a) は各発生源の寄与率を絶対濃度で、また Fig.5.7 b) は総浮遊粒子状物質(SPM)濃度に対する相対値(%) でそれぞれ示したものである。

各地域の土壌発生源の平均寄与率は、絶対濃度としては $5.6 \sim 11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲となり、川崎、大牟田、札幌地域で $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高い寄与を、新潟、松江地域で $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の低い寄与を示した。しかしながら、Fig.5.7 b) にみられるようにSPMに対する相対的な寄与率でみた場合には、土壌発生源の寄与は17.7~28.9%の範囲となり地域間差は、絶対濃度の場合に比べ小さかった。

Figs.5.8 a)-c) は、松江、札幌、仙台における土壌発生源の寄与率変動を示したものである。松江における変動傾向は、Fig.5.6 a) の大阪の場合ときわめてよく似た変動を示し、特に春期のピークがより鮮明に現われている。なお、春期にピークをもつ季節的変動傾向は、ピークの大きさは別として他のいずれの地域においても同様にみられた。Fig.5.8 b) に示した札幌の場合には、春期とともに11~12月頃に、また Fig.5.8 c) で示した仙台の場合には1~3月にも、それぞれ土壌の寄与が大きくなる傾向が見られた。これはスパイクタイヤの使用開始及び終了時期に対応し、道路粉じんの巻き上げに起因しているものと推測される。

Fig.5.9 は環境庁が札幌、仙台、新潟各市において実施した、スパイクタイヤ使用に伴う粉じん汚染の調査結果を示したものである⁷⁾。スパイクタイヤの装着期には、非装着期に比べ浮遊粒子状物質濃度が、道路端において約 2~4 倍増加

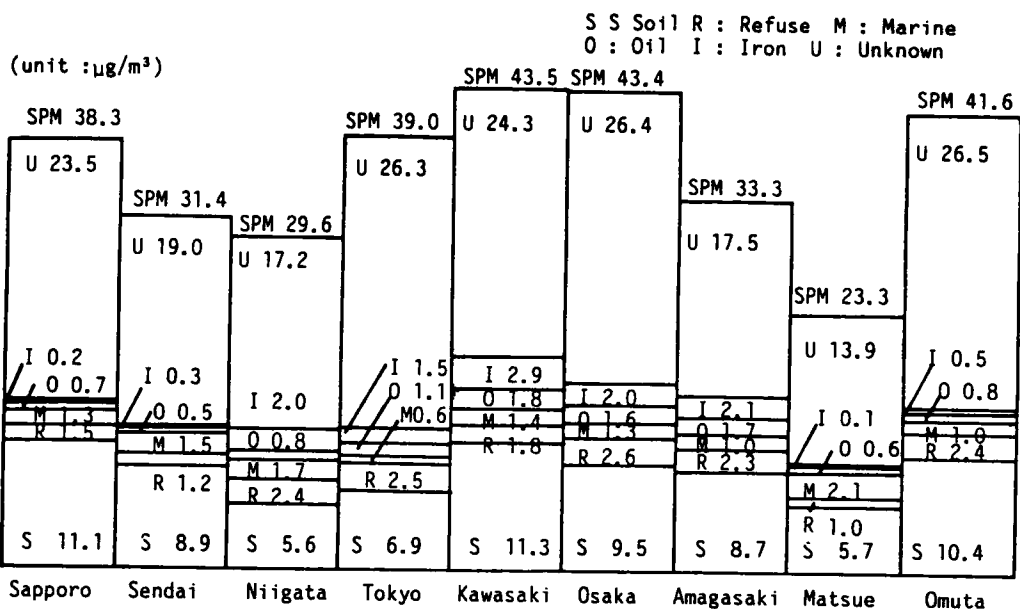


Fig.5.7 a) Source contributions in various cities (absolute contribution).

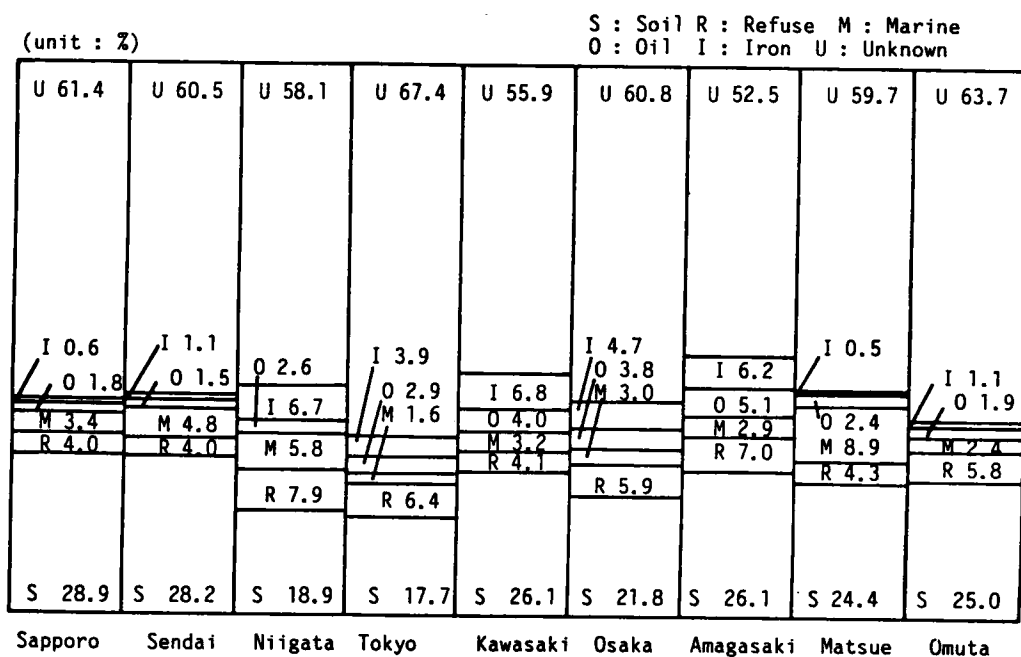


Fig.5.7 b) Source contributions in various cities (% contribution).

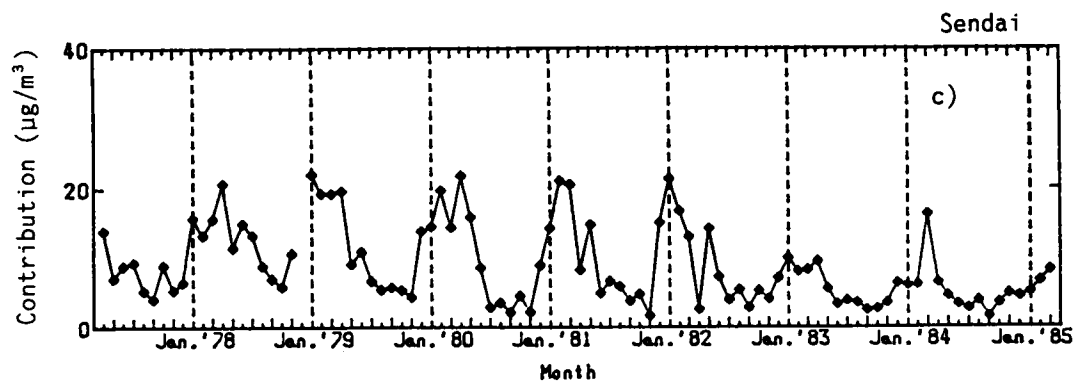
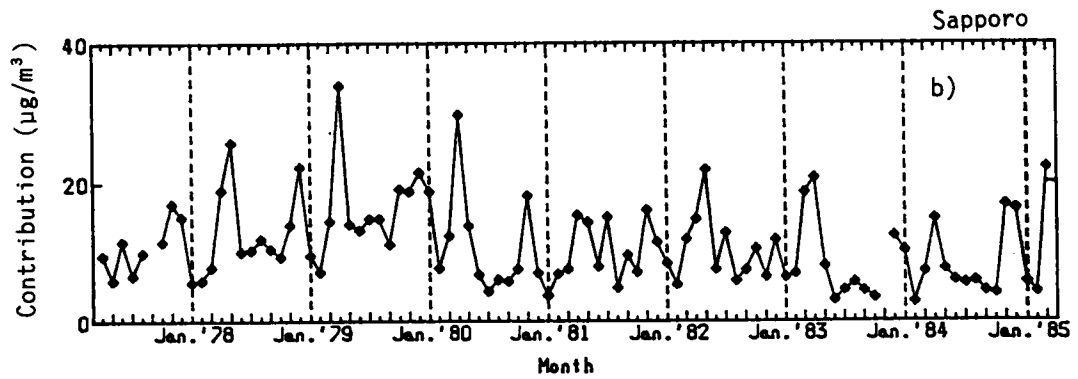
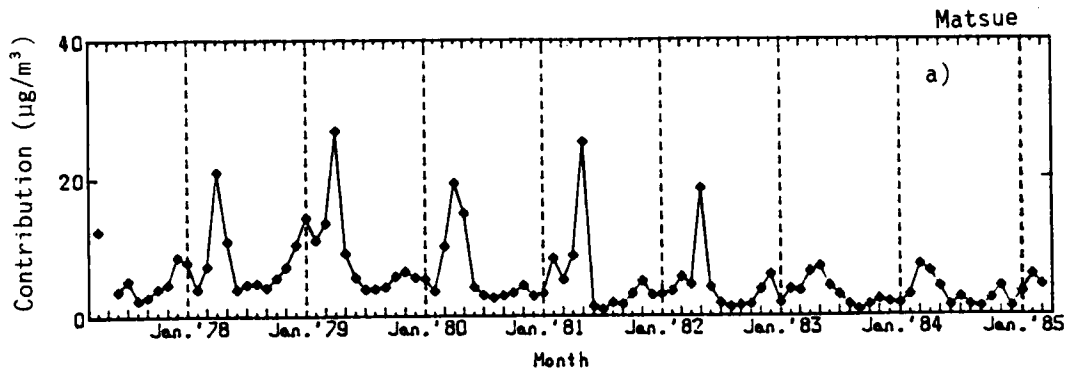
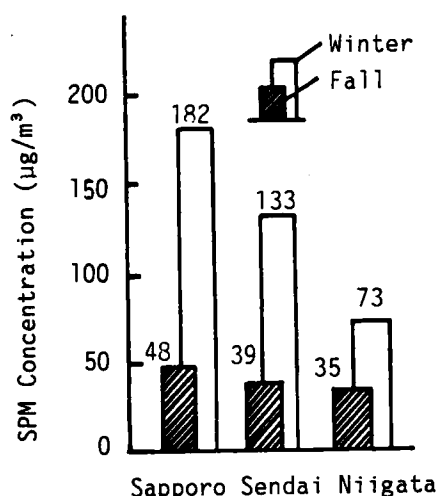


Fig.5.8 Monthly contribution of soil source by CMB method.



Sapporo F : 1982.10.16-11.2
W : 1982.11.29-12.9

Sendai F : 1983.10.3 -10.28
W : 1984. 3.2 - 3.27

Niigata F : 1984.10.9 -10.29
W : 1985. 3.1 - 3.15

Fig.5.9 SPM concentration increasing by spike-tire usage in winter.
(cited from environmental white book 1986).

することがわかる。

各地域の海塩粒子の平均寄与率は、絶対濃度で $0.6 \sim 2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、相対値で 1.6 ~ 8.9%の範囲であった。海塩粒子の寄与は、海岸線からの距離や気象的要因に伴い地域毎に異なるものと思われるが、本研究で対象となった9地域に関しては、絶対濃度にあまり大きな差はなく、自然発生源としての長期的バックグラウンド濃度としては、 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の値を取ればよいことを示唆しているものといえよう。海塩粒子の寄与率の変動を、いずれの地域においても Fig.5.10 a),b) に特徴的に見られる様に月毎に大きく変化し、また多くの地域では周期的な変動も見られなかった。Fig.5.10 a),b)に示した松江と新潟においては、海塩粒子の寄与率は夏期に低く、冬期に高くなる傾向がみられるが、これは季節風の影響によるものと考えられる。なお、この2地域での海塩粒子の相対的寄与率は、8年間平均値として各 8.9, 5.8%であり、他地域のそれよりかなり大きく、粒子全体に占める海塩粒子の重要性が高い特徴を持っている。

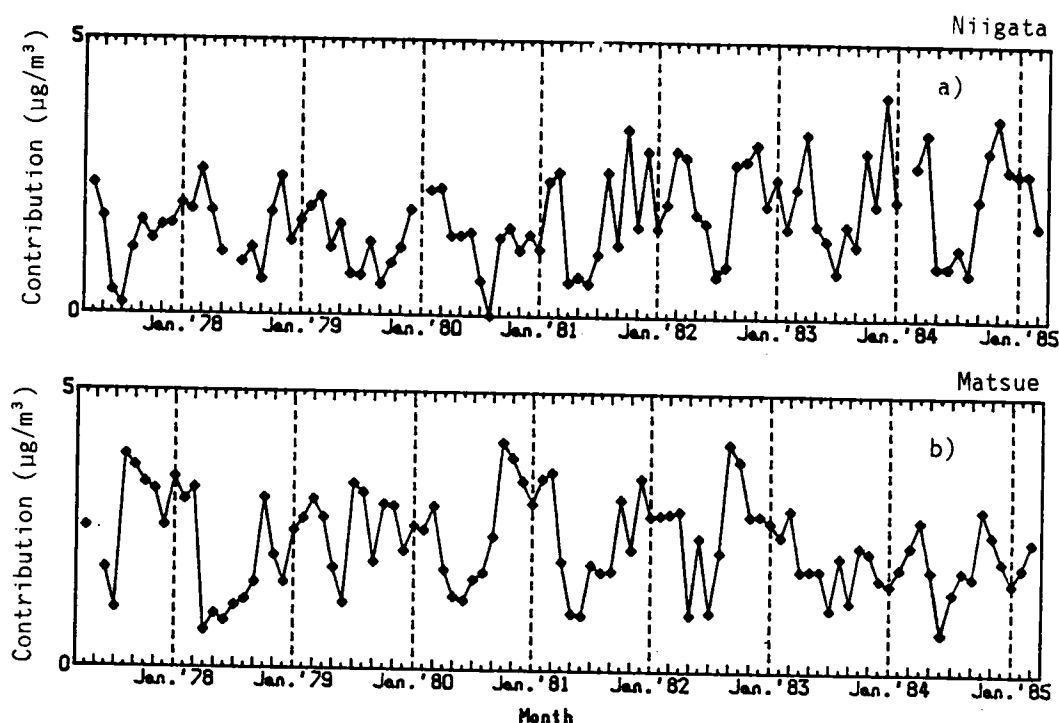


Fig.5.10 Monthly contribution of marine source calculated by CMB method.

各地域における廃棄物焼却場の8年間の平均寄与率は、絶対濃度で $1.0 \sim 2.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、相対値で $4.0 \sim 7.9\%$ の範囲であった。大阪、東京、大牟田の平均寄与率はそれぞれ $2.6, 2.5, 2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で寄与が高く、逆に松江、仙台、札幌のそれは $1.0, 1.2, 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と低い寄与を示した。これらのことから都市廃棄物焼却場の寄与は、人口密度あるいは廃棄物発生量と相関があるものと推測される。なお、大牟田の寄与率は $2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と大きい、これは大牟田市域にある2亜鉛精練工場から排出された Zn の一部を、廃棄物焼却場寄与として見積っているためと考えられる。

石油燃焼発生源は川崎、尼崎、大阪市など工業地域において寄与が大きく、その平均寄与率は各々 $1.8, 1.7, 1.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。一方、仙台、松江、札幌などの非工業地域における8年間の平均寄与率は、それぞれ $0.5, 0.6, 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と工業都市に比べ小さく、また Fig.5.7 b) にみられるように、全浮遊粒子状物質濃度に対する比も小さかった。

Fig.5.11は仙台と尼崎について、石油燃焼発生源の月別寄与率変動を示したも

のである。大阪と隣接した尼崎では、先に Fig.5.6. d)に示した大阪の変動とほぼ一致した季節的な変動を示すことが明かとなった。一方、非工業都市の仙台では季節的な変動が小さく、年間を通しほぼ一定の寄与率を示しているが、この傾向は札幌、新潟、大牟田についても見られた。

鉄鋼工業発生源の寄与は石油燃焼発生源の寄与と同様に、川崎、大阪、尼崎市で大きく8年間の平均寄与率はそれぞれ絶対濃度で 2.9 , 2.0 , $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、逆に松江、仙台市で小さく濃度は各 0.1 , $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。Fig.5.12 は川崎市でのこの発生源月別寄与変化を示したものであり、冬期にかけて鉄鋼工業発生源の寄与が大きいことがわかる。

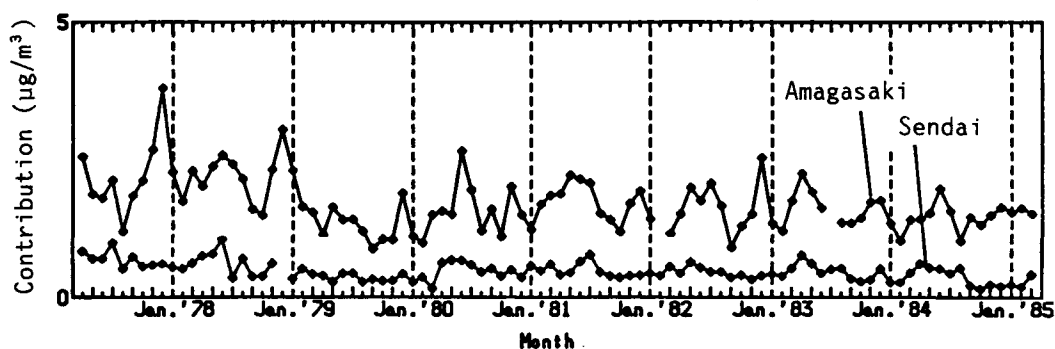


Fig.5.11 Monthly contribution of oil source by CMB method.

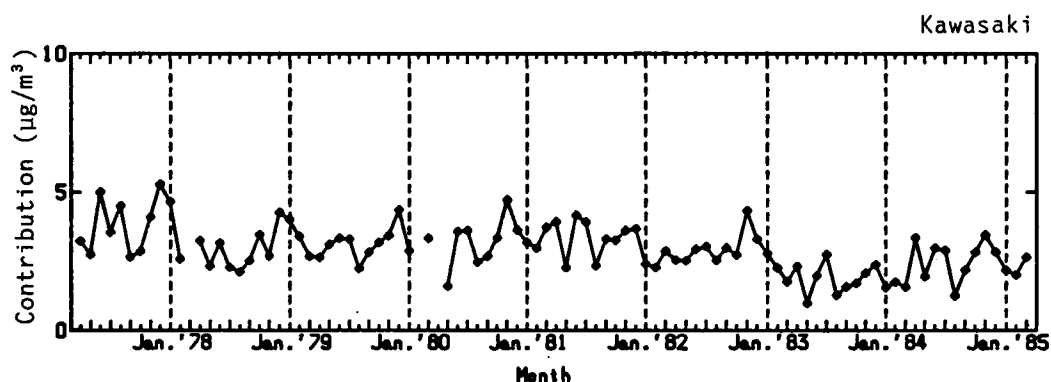


Fig.5.12 Monthly contribution of iron source by CMB method.

5.4 事例解析Ⅱ：CMB法による小地域内発生源寄与分布解析

小地域内における発生源種別寄与率の地域分布について検討するため、大阪府内の8地点において同時期に測定された浮遊粒子状物質中の化学成分濃度データを用いて、発生源種別の寄与率をCMB法により推定した。仮定した発生源種は土壌発生源、海塩粒子、廃棄物焼却場、石油燃焼、鉄鋼工業の5発生源である。金属元素成分以外の炭素成分、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ などのイオン成分濃度は、総粒子状物質(SPM)濃度に対する比として求めた。

5.4.1 大阪府域概況

大阪府域は、西は大阪湾に面し他の3方向は標高600～1000mの各山地に囲まれた総面積1860 km²の狭小な地域であり、中央には全面積の2/3を占める平野部が開け淀川と大和川の2大水系が流れている。気候は温和、小雨で年平均気温は16.2℃、年間降雨量は～1400 mmである⁸⁾。夏季には西風や北東風が、また冬季には西風が多く、風速は年間平均3.4 m/sで比較的穏やかである。

都市機能としては全国一の高密度工業活動地域となっている。主要工業は、化学工業、印刷業、一般機械製造業、鉄鋼工業、金属製品製造業などで、これら5業種の出荷額は全体の約7割を占めている⁹⁾。工業地域の分布は、大阪市や堺市などの臨海部には鉄鋼工業や石油化学などの重化学工業が立地し、大規模な大気汚染物質発生源域を形成している。一方内陸部は、住居と混在して中小工場が散在し、自動車排ガスと共に低煙源発生源域を形成している。

5.4.2 発生源寄与の地域分布特性と季節変動

大阪府内の8地点において1984.4～1985.3の各季節ごとに各2週間行なわれた浮遊粒子状物質調査データを基に、CMB法により各地点における発生源種別寄与率を推定した。各地点における年平均寄与率(4季節各2週間)と8地点についての総平均寄与率をFig.5.13に示した。また、Fig.5.14 a)～e)には各発生源ごとに各地点の季節別寄与率を示した。

各地点における土壌発生源の年平均寄与率は、Fig.5.13に見られるように、相対寄与率として16.2～18.5%、絶対濃度として5.0～8.4 μg/m³となり、地点間の差は小さく、全体としては仮定した5発生源中で最も大きい寄与を示した。Fig.5.14 a)に示した土壌発生源の季節別寄与率によれば、国設測定局の解析結

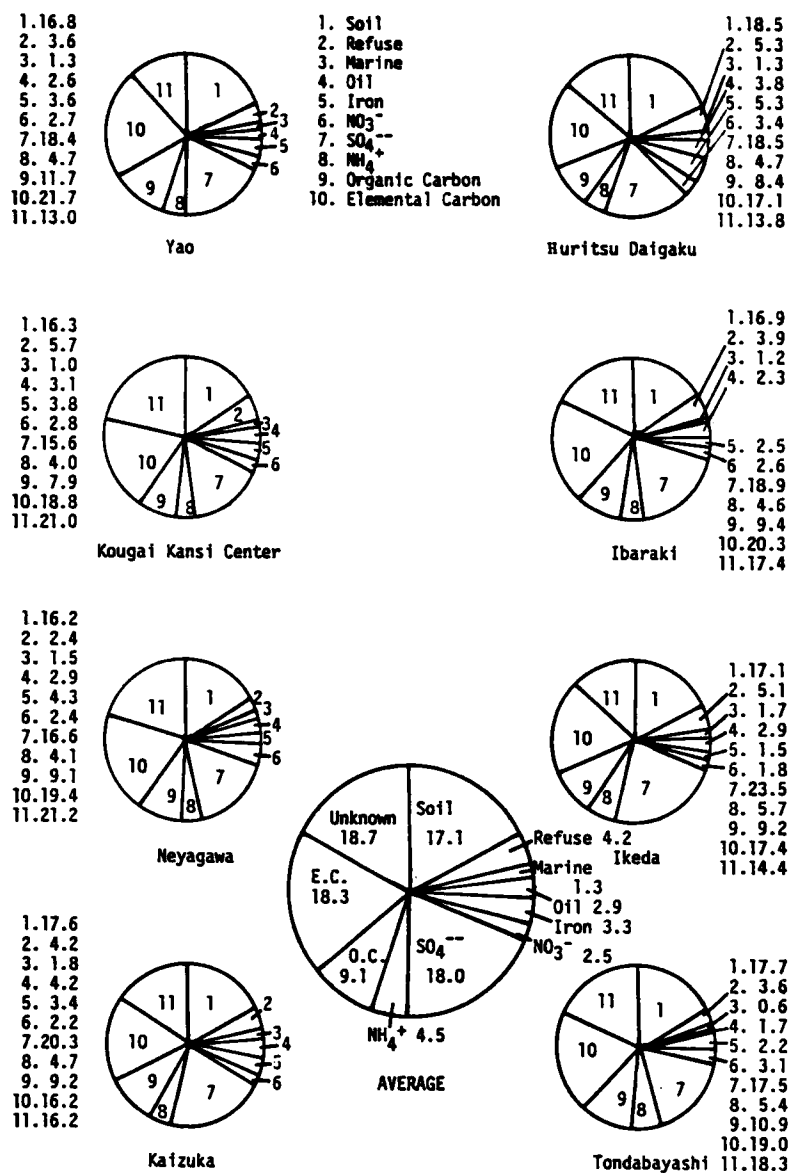


Fig.5.13 Source contributions calculated by CMB method in Osaka Prefecture.

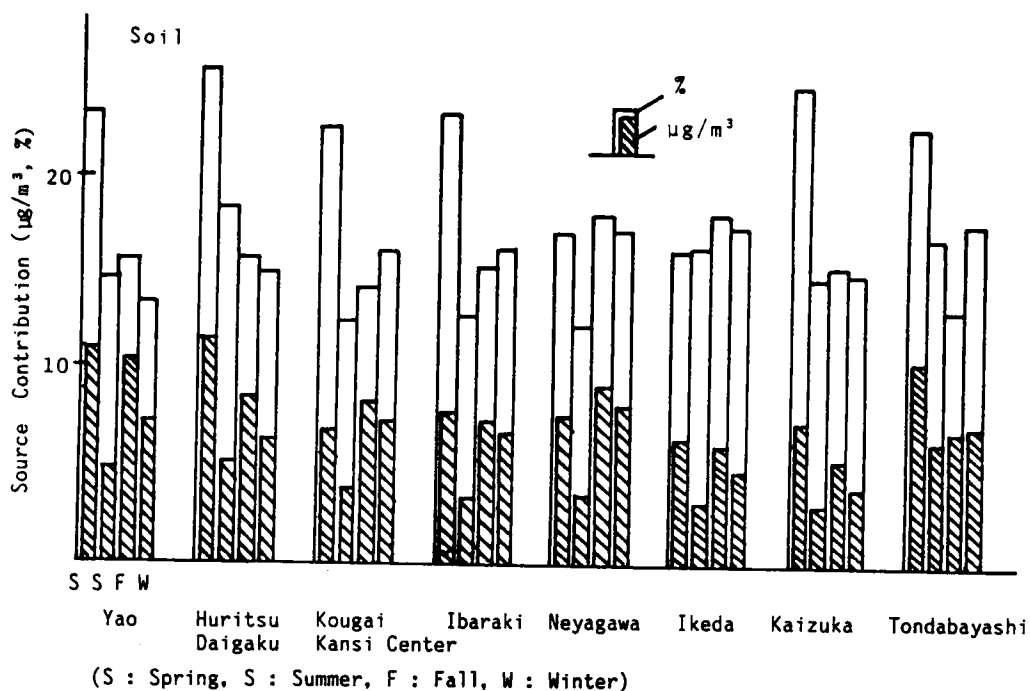


Fig.5.14 a) Seasonal contribution of soil source by CMB method.

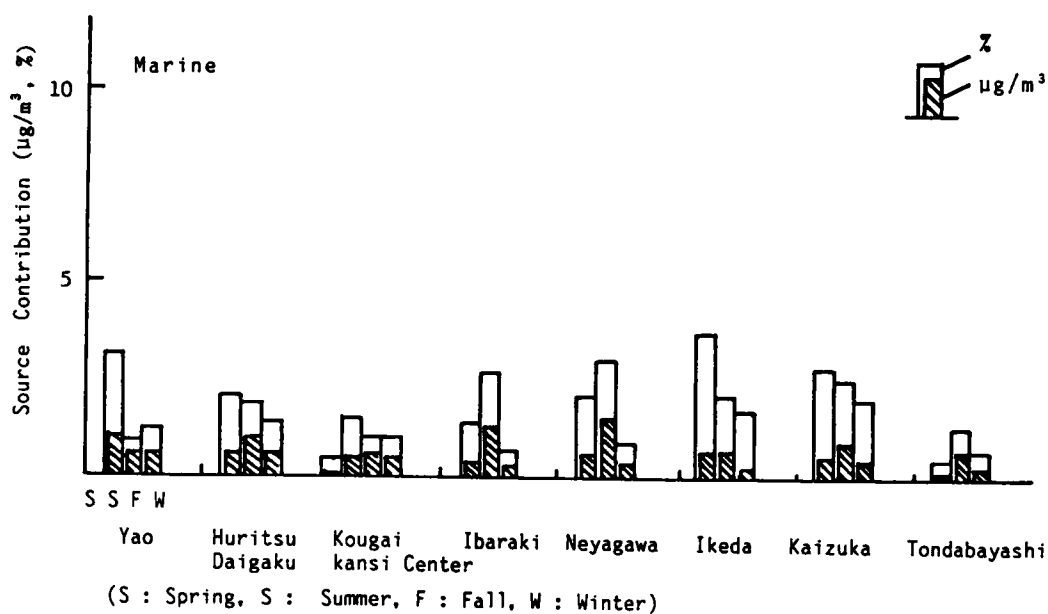


Fig.5.14 b) Seasonal contribution of marine source by CMB method.

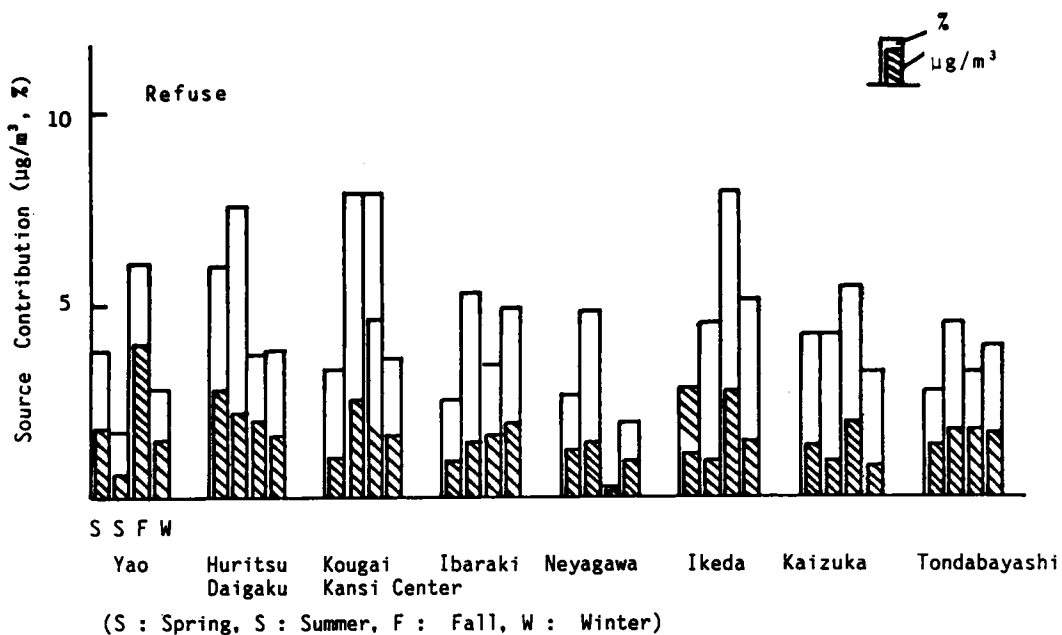


Fig.5.14 c) Seasonal contribution of refuse source by CMB method.

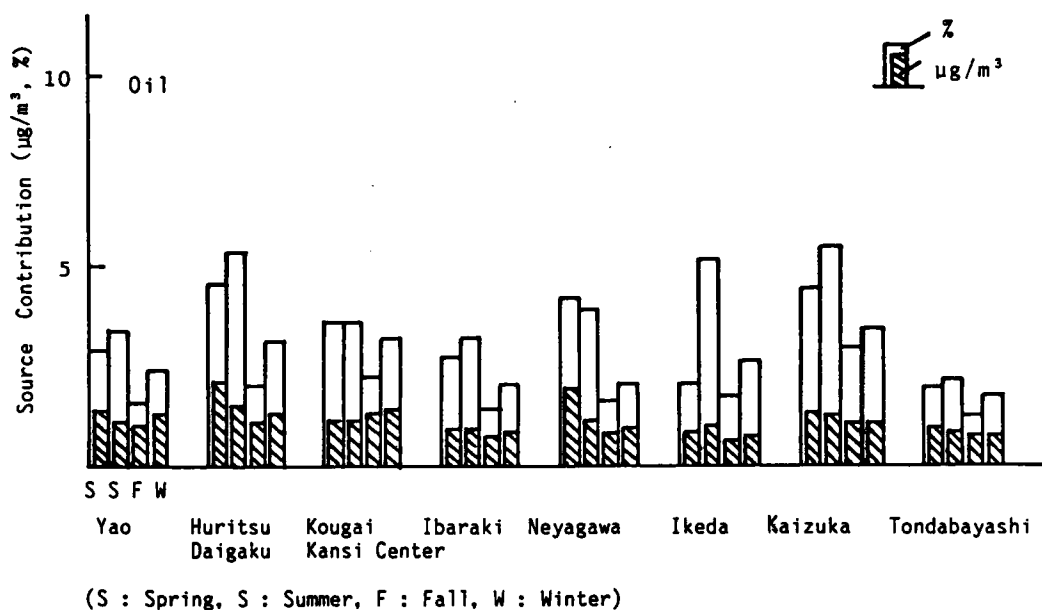


Fig.5.14 d) Seasonal contribution of oil source by CMB method.

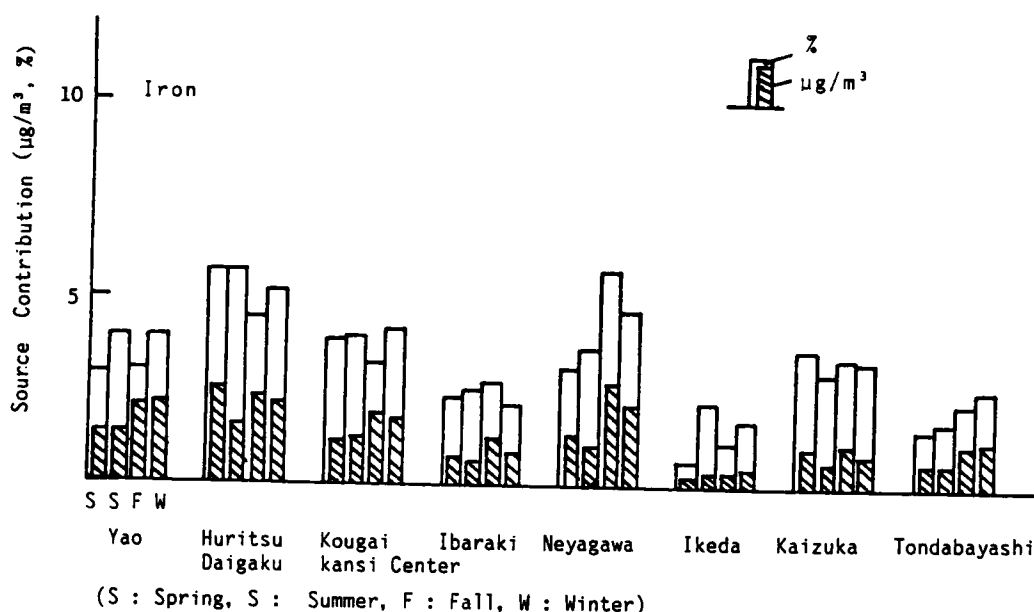


Fig.5.14 e) Seasonal contribution of iron source by CMB method.

果にも見られたと同様に、春期に高い寄与率を示し、府立大学、八尾、富田林における寄与率は、各々 24.8% ($11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、23.3% ($11.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、22.8% ($10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に達した。

海塩粒子の年平均寄与率は 0.6~1.8% (絶対濃度で $0.3\sim0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の範囲にあり、浮遊粒子状物質に占める寄与は小さく、したがって絶対濃度としての 8 地点間における差も小さかった。Fig.5.14 b) の季節別寄与率推定結果によれば、8 地点いずれの地点においても海塩粒子の寄与率は、夏期と秋期に高く、春期に低くなる傾向が見られる。

廃棄物焼却場の年平均寄与率は 2.4~5.7% ($0.9\sim2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の範囲にあり、仮定した 5 発生源については土壌発生源について大きい寄与を示した。中でも大阪市中心部に位置する公害監視センターと堺市に位置する府立大学では、寄与率が各々 5.7% ($2.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、5.3% ($2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、他の地点に比べかなり高い値となった。大気汚染防止法に基づくばい煙・粉じん発生施設設置状況²⁾によると、廃棄物焼却場の設置数は、大阪市内が 90 施設 (政令委任市分)、堺市が 37 施設 (1984.3.31 現在) で、周辺の市域に比べ設置密度が高い。排出強度等についても比較しなければならないが、廃棄物焼却場の設置密度が高いことが、両地点での廃棄物焼却場の寄与率が他地点より大きくなった一因となっているものと推測さ

れる。季節別寄与率は Fig.5.14 c) に示してあるが、地点間に系統的な傾向は見られない。これは廃棄物焼却場と測定地点の位置関係の違いによるものと考えられる。

石油燃焼発生源の年平均寄与率は $1.7 \sim 3.8\%$ ($0.8 \sim 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の範囲にあり、8 地点についての総平均寄与率は 2.9% ($1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。Fig.5.14 d) に示した季節別寄与率によれば、石油燃焼発生源の寄与率は、いずれの地点においても春期と夏期に高くなる傾向が見られる。ばい煙発生施設調査結果によれば、石油燃焼発生源としては、石油燃焼用ボイラーや各種加熱炉、溶解炉が主要なものと考えられる。

Fe, Mn を指標元素とした鉄鋼工業発生源には、金属溶解炉や電気炉などの鉄鋼工業および金属工業などの施設が含まれているものと考えられる。鉄鋼工業発生源による 8 地点についての総平均寄与率は 3.3% ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、地点別の年平均寄与率は $1.5 \sim 5.3\%$ ($0.4 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) の範囲にあり、地点間で大きな差が認められた。地点別には、府立大学 5.3% ($2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) と寝屋川 4.3% ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が高い寄与率を示した。Fig.5.14 e) の季節別寄与率によれば、一般に秋期と冬期に高い寄与となる傾向がみられるものの、地点により異なることがわかる。これは、廃棄物焼却場ほど顕著ではないが、発生源と測定地点の位置関係の違いによるものと考えられる。

5.4.3 2 次粒子、炭素成分の発生源と寄与率

SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ などのイオン類は、主として大気中でガスから変換し生成するいわゆる 2 次粒子と考えられる。ここでは、これらのイオン濃度を総浮遊粒子状物質濃度 (SPM) に対する比として求め、2 次粒子の寄与率として扱った。 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 3 成分が SPM 中に占める年平均寄与率は、Fig.5.13 に見られるように、8 地点の総平均としてそれぞれ 18.0% , 2.5% , 4.5% となり、その合計は 25% に達した。

「浮遊粒子状物質対策検討調査」報告書中、各測定地点における季節別の NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 濃度を Fig.5.15 に示した。8 地点における NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 濃度の季節変動は、いずれの地点もよく似た傾向を示している。 SO_4^{2-} 濃度は春期に最大となりその濃度範囲は $7.5 \sim 9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、地点間の差は小さい。なお、 NO_3^- は秋に、また NH_4^+ は冬～春にかけて最大濃度となる傾向が見られる。

全炭素は元素炭素、有機炭素、炭酸塩炭素などからなり、都市地域の浮遊粒子状物質中の重要な成分となっている^{10,11)}。各炭素成分濃度を浮遊粒子状物質濃度に対する割合として評価した場合、8 地点、4 季節についての総平均寄与率

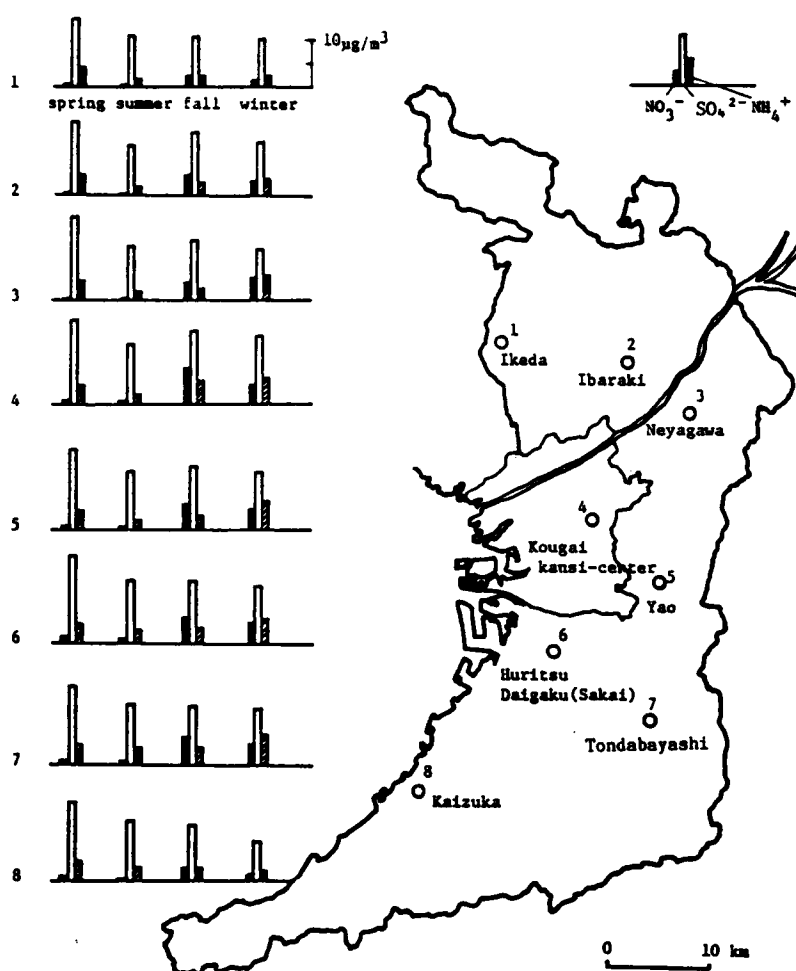


Fig.5.15 Distribution of NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ concentrations in Osaka Prefecture.

は、 Fig.5.13 に見られるように元素炭素が 18.3%、有機炭素が 9.1%で、両者の合計は 27.4%となり、全浮遊粒子状物質の 1/4 以上に及ぶ大きな寄与となっていることがわかる。

5.4.4 粒度別にみた発生源寄与率特性

「浮遊粒子状物質対策検討調査」報告書によれば、府立大学における化学成分濃度の測定は、 $>11 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 11 \mu\text{m}$ 、 $<1.1 \mu\text{m}$ の 3 粒度別に行なわれた。粒度別化学成分濃度データに CMB 法を適用し、発生源種別寄与率を粒度別に求めた

結果を Fig.5.16 に示す。 $>11\mu\text{m}$ 粒子についての土壌発生源の寄与率は84.6%に達し、他の発生源種に比べ圧倒的に高い寄与率を示した。 $1.1\sim 11\mu\text{m}$ 粒子についても土壌発生源の寄与率は 67.4%と高い寄与率を占めた。 $<1.1\mu\text{m}$ 粒子に対する土壌発生源の寄与は、逆に 1.15% と最も低い寄与率となった。第2章でも述べたように、一般に土壌粒子は $>\sim 2\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子よりなることから、Fig.5.16 の結果は一般的傾向をよく説明したものといえる。

(Unit: %)

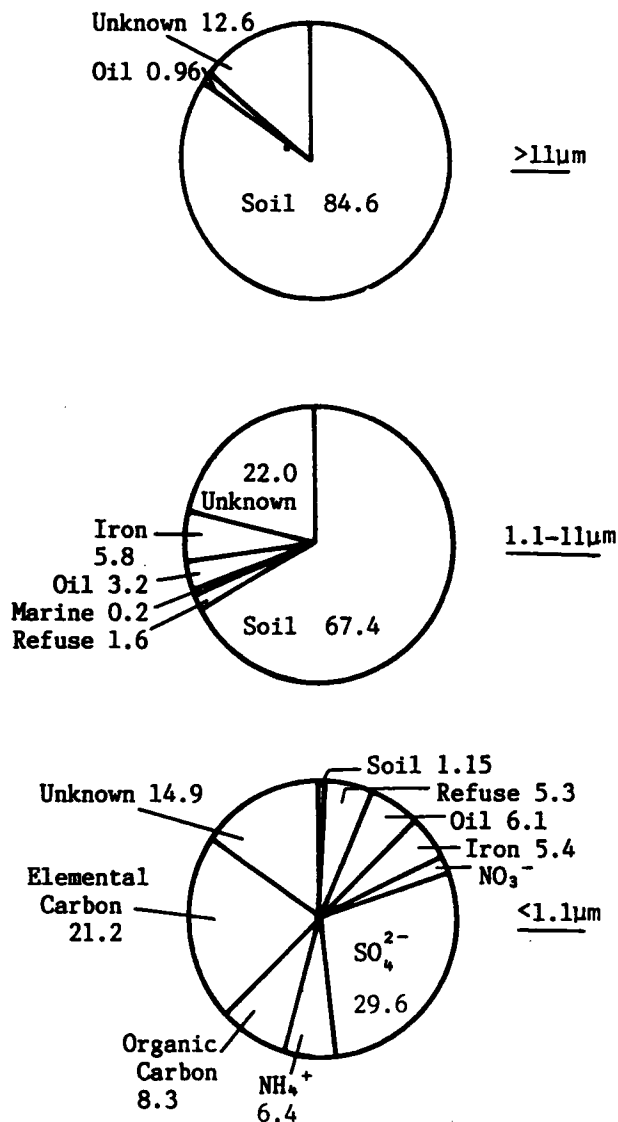


Fig.5.16 Source contributions for size-fractionated data at Hurlitsu daigaku.(1985.5.7-5.14).

粒径が $1.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子に対する寄与率は、 SO_4^{2-} が 29.6%、元素状炭素が 21.2%、有機炭素が 8.3%、 NH_4^+ が 6.4% を占め、これら 4 成分の合計寄与率は 65.5% に達した。また、仮定した 5 発生源中人為発生源種の石油燃焼、鉄鋼工業、廃棄物焼却場の寄与率は各々 6.1%、5.4%、5.3% で、上記 4 成分と合わせると 82.3% となり、その他の人為起源粒子をも含めば、 $<1.1\mu\text{m}$ 粒子のほとんどが人為発生源粒子によるものと考えられる。

5.5 事例解析Ⅲ：PCA法による発生源解析

PCA法による発生源解析では、あるサンプル群についての主要発生源種を同定し、各発生源種の相対的寄与を推定することができる。本節では、国設大気測定局中大阪、川崎局を中心に、9 測定局での金属成分濃度データを用い、PCA法により粒子状物質の発生源解析を行い、各地域ごとに各種発生源種の変動傾向を検討した。

5.5.1 国設大阪局に対する発生源解析

国設大阪局において 1977～1985 年の 96ヶ月間に測定された、26 元素の濃度データをサンプル群として、PCA法により発生源解析を行なった。Fig.5.17 は、第 1～第 5 主成分について、基準バリマックス法による直交行回転後の因子負荷量が 0.5 以上の元素とその因子負荷量を示したものである。また、第 1～第 4 主成分の因子得点の 8 年間にわたる経月変化を Fig.5.18 a)～d) に示した。

第 1 主成分は Al, Sc, Ca, Sm, Th, Ti などの土壌系成分元素の因子負荷量が大きく、第 1 主成分は土壌発生源を意味するものと判定される。この第 1 主成分は Fig.5.18 a) の因子得点変動に見られるように、因子得点は季節的な周期性を持ち、4 月を中心とする春期に因子得点が高くなる傾向がある。これは CMB 法による土壌発生源の寄与率変動にも見られたもので、春の嵐や黄砂の影響によるものと考えられる。

第 2 主成分は Cu, V, Mn, Ni の因子負荷量が大きく、石油燃焼や鉄鋼工業などの発生源を意味しているものと考えられる。第 2 主成分は Fig.5.18 b) に見られるように、因子得点が毎年 11, 12 月を中心とする冬期にピークを持つような変化を示した。第 3 主成分は Co, Zn, Cr, W などの負荷量が大きく、発生源としては鉄鋼工業、金属工業などが考えられる。第 3 主成分も第 2 主成分と同様に、11, 12 月に因子得点が増大する季節的变化を示した。11, 12 月を中心とした初冬に

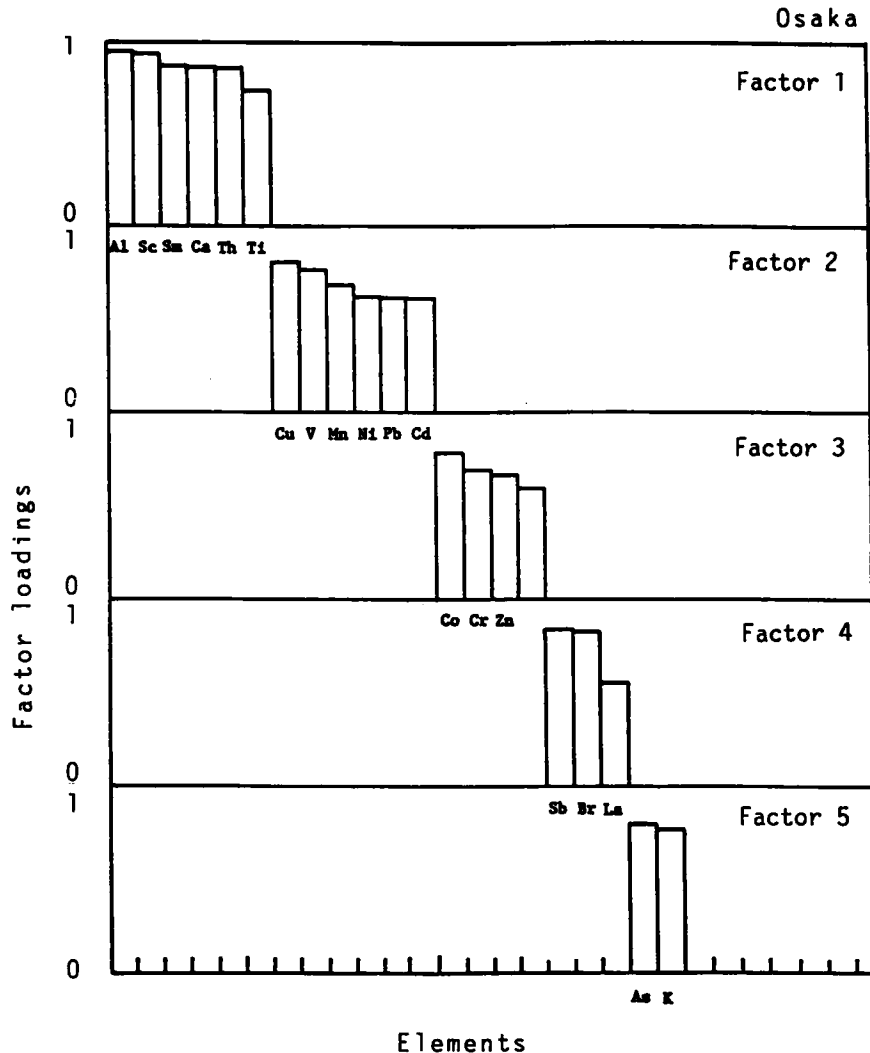


Fig.5.17 Factor loadings obtained by PCA.

汚染寄与が大きくなるのは、この時期には風速が小さく、大気が安定な気象条件となり易く、その結果地表付近に逆転層が形成され、排出された汚染物質が地表付近に滞留し汚染寄与が大きくなることによるものと推測される。

第4主成分は Sb, Br, La などの因子負荷量が大きく、発生源としては廃棄物焼却や自動車排ガスが考えられる。 Fig.5.18 d)によれば、第4主成分の因子得点は 1980 年以後年々大きくなる傾向が見られるが、これは Fig.5.4 に示した Sb, Br の濃度が年々増加していることと関連しているものと考えられる。

第5主成分は As, K などの負荷が高く、石炭燃焼などの燃焼発生源と推測され

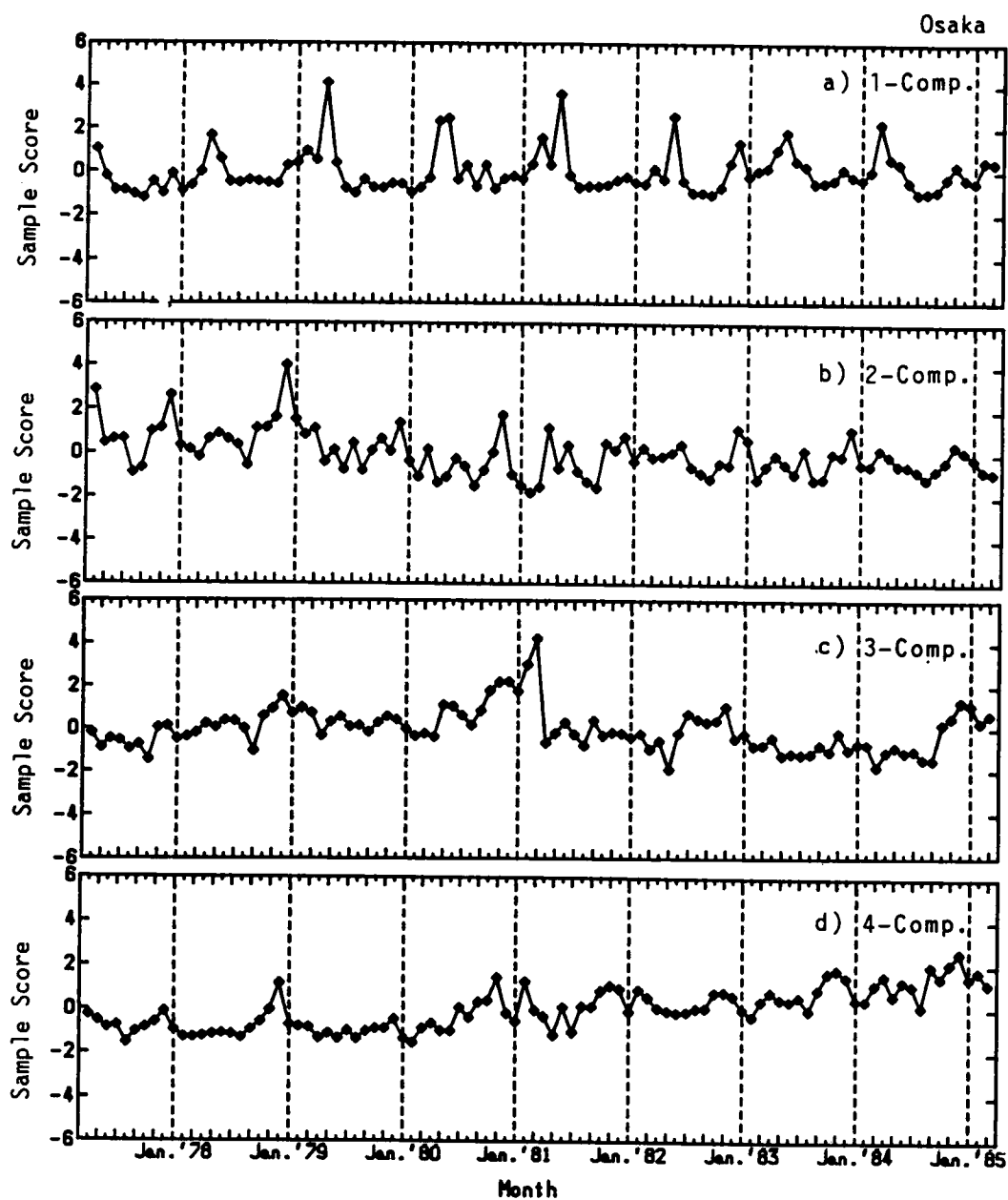


Fig.5.18 Sample score of each principal component by PCA.

る。第6主成分以後の主成分に対する解析では、ある特定の発生源を同定することは難しく、因子負荷量と特定発生源を結び付けることはできなかった。

金属成分濃度データを基にしたPCA法による発生源解析によれば、大阪においては、土壌発生源をはじめとして石油燃焼や石炭燃焼、鉄鋼工業、廃棄物焼却場などが主要発生源であるものと推定された。

5.5.2 国設川崎局に対する発生源解析

川崎市は日本の代表的工業地帯の一つである京浜工業地帯に位置する。川崎市

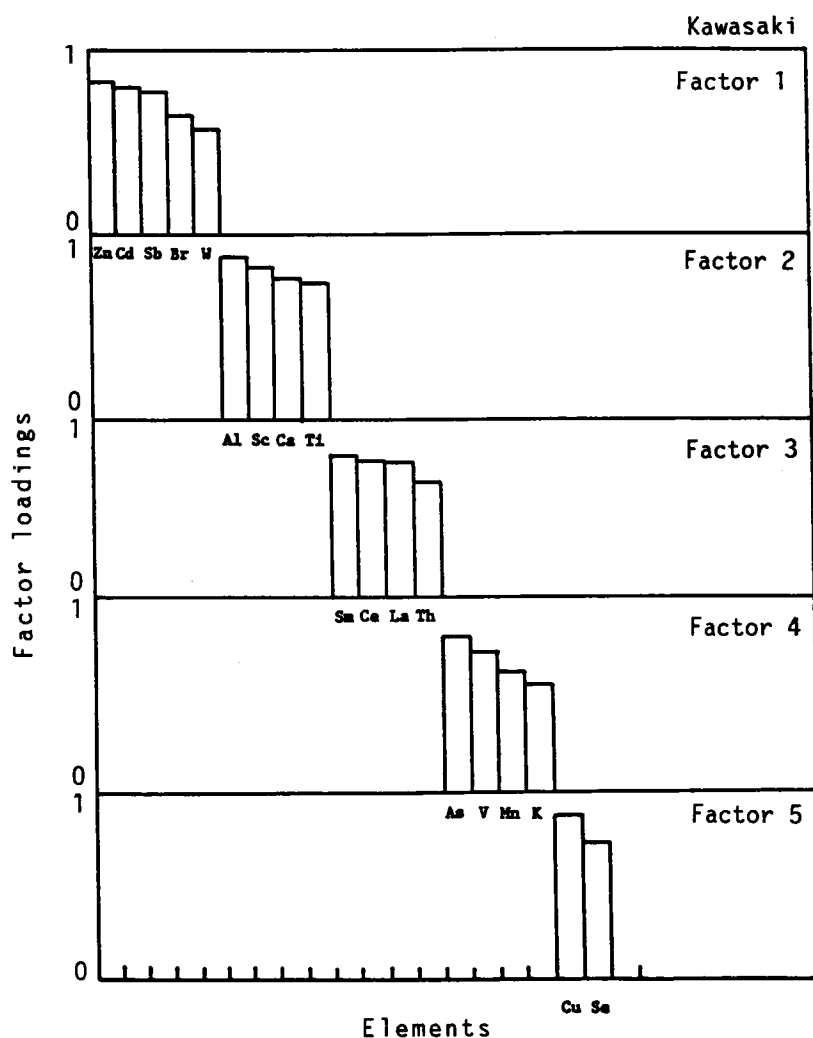


Fig.5.19 Factor loadings obtained by PCA.

は Fig.5.1 の SPM濃度や Table 5.4 のガス状汚染物質濃度にも見られるように、大阪や東京と共に大気汚染レベルの最も高い都市であり、人為的発生源の汚染負荷も大きいものと推測される。

Fig.5.19 は、第1～第5主成分について因子負荷量が 0.5 以上の元素とその因子負荷量を示したものである。また、第1～第3主成分についての因子得点の8年間にわたる経月変化を Fig.5.20 a)～c) に示した。

第1主成分は Zn, Cd, Sb, B, W などの負荷が高く、燃料の燃焼や廃棄物焼却場などが発生源として考えられる。第1主成分の因子得点は、人為発生源に特有な毎年 11,12 月を中心とした冬期にピークを持つ。第2主成分は Al, Sc, Ca, Tiなどの土壌起原の指標元素に対する因子負荷量が多いことから、第2主成分

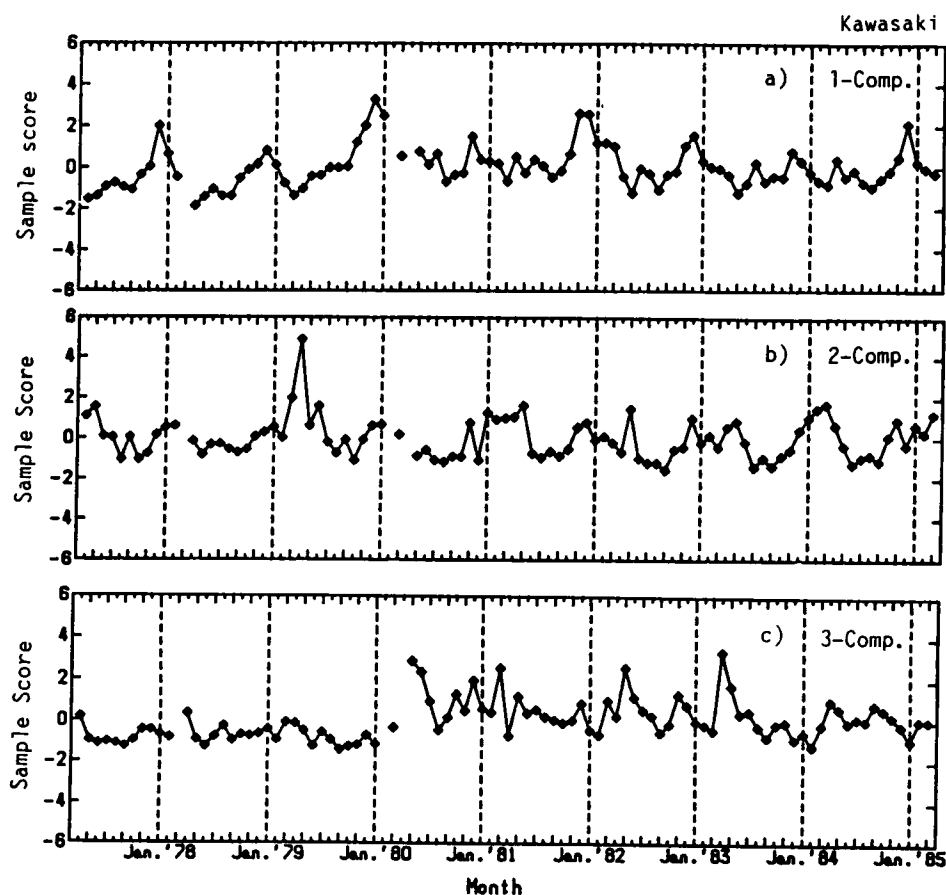


Fig.5.20 Sample score of each principal component by PCA.

は土壌発生源を意味するものと考えられる。第2主成分の因子得点は、4月を中心とする春期に緩やかなピークがみられるが、Fig.5.18 a) に示した大阪のピークほど明確ではない。

第3主成分は Sm, Ce, La, Th などの因子負荷量が大きく、発生源としては花崗岩を主成分とする土壌発生源や石油精製あるいは石油を燃料とする燃焼発生源などが考えられる。La, Sm, Ce などの La 系列の希土類元素は、石油精製のゼオライト触媒からの排出をはじめとして、排気ガス触媒を使用した自動車、希土類元素を原料とする窯業、鋳鉄業、電子産業などからも排出されることが報告されている^{12,13)}。Fig.5.20 c) に示した第3主成分の因子得点の変動をみると、1980年以後因子得点はそれ以前の因子得点より大きくなっているが原因は明かでない。一方、第3主成分の経月的な変動傾向としては、春期と初冬にピークを持つような傾向がみられる。春期のピークは土壌発生源の寄与が増大することにより、また初冬ののピークは La 系列元素を排出する燃焼発生源や自動車排気ガスなどの寄与が増大することによるものと推測される。

第4主成分は As, K, Sb の因子負荷量が大きく、発生源としては石炭などの燃焼発生源が考えられる。第5主成分以後は、ある特徴的発生源を同定することは困難であった。

5.5.3 都市別の発生源特性

本研究では前述した国設大阪局、川崎局とともに、札幌、仙台、新潟、東京、尼崎、松江、大牟田についてもPCA法による発生源解析を行った。大阪、川崎については抽出された各主成分について考察したが、ここではPCA法で得られた発生源寄与の地域特性といった観点から考察した。

大阪、川崎局を含む9国設大気測定局についてのPCA法による発生源解析結果を Table 5.6 にまとめて示した。この表は、第1～第4主成分に対する因子負

Table 5.6 Factor loadings by PCA for several cities

Area	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Sapporo	Sc Fe Al Th	La Ce Zn W	Ni Br As	Se Cd
Sendai	W Co Sc Fe	Ce La Na Cs	Br Zn V Mn	Se Cr
Tokyo	Al Sc Ca Ti	Mn Zn Sb Cd	As K Pb	Ce La Ni
kawasaki	Zn Cd Sb Br	Al Sc Ca Ti	Sm Ce La Th	As V Mn
Niigata	Sc Al Th Fe	Zn Cd Se V	Br Na K	Ni Cr
Osaka	Al Sc Ca Sm	Cu V Mn Ni	Co Zn Cr W	Sb Br La
Amagasaki	Sc Al Ca Th	W Sb Zn Br	V Cu Cd Pb	As Sm
Matsue	Sc Al Fe Ce	Br V Ni Zn	As Sb	W
Omuta	Sc Al Fe Th	As Zn Pb Cd	Ce La Sm	Cu V

荷量が 0.5以上の元素について、因子負荷量の大きい順番に列記したものである。川崎局以外の測定局では、第1主成分は Al, Ca, Fe, Sc など主として土壌発生源に起因する元素よりなる。一方、川崎局での第1主成分は、Zn, Cd, Sb, Br など主として人為的发生源に起因する元素よりなることから、他の測定局に比べて人為的发生源の寄与が大きいものと考えられる。CMB法による発生源種別寄与率推定結果においても、鉄鋼工業及び石油燃焼発生源の絶対濃度寄与率は、対象とした9測定局については川崎局が一番大きい (Fig.5.7 a) b)参照) 結果が得られている。

1) 土壌発生源の地域別特徴

土壌発生源を意味する第1主成分についての因子得点の経月変化を、新潟、松江、札幌、仙台について Fig.5.21 a)-d) に示した。新潟と松江、札幌では毎年4月を中心に高い得点を示している。この春期のピークは、CMB法での土壌発生源寄与率変動にも見られたもので、前述したようにこれは春期の強風による土壌の巻き上げや、大陸からの黄砂の影響によるものと考えられる。

札幌では Fig.5.21 c) に示したように、春期とともに毎年11~12月にも因子得点のピークを持つことがわかる。このピークは11月から積雪期に入ることによって、スパイクタイヤの使用が増え、路面から発生する粉じんの濃度が増加することに起因するものと見られる。また、札幌での因子得点の経月変化は、Fig.5.8 b) に示したCMB法による土壌発生源の変動とよく一致した傾向を持っている。Fig.5.22 はスパイクタイヤの装着率¹⁴⁾を示すが、札幌では11月からスパイクタイヤの装着率が高くなり、11~3月間には 90%以上に達する^{14, 15)}。しかし、積雪量が多い 12~3月には路面から舞い上げられる粉じん量は少なく、逆に積雪量が少ない11月と4月に粉じん量が増加し、その結果土壌発生源を意味する第1主成分の因子得点も11月、4月にピークを持つものと考えられる。

仙台については、Fig.5.21 d) に見られるように、土壌発生源に対する因子得点の経月変化は、札幌と少し異なる傾向を持つ。すなわち、毎年 12~1月を中心とした冬期に因子得点はピークとなり、Fig.5.8 c) に示したCMB法による土壌発生源の月別寄与変動と同様な変動を示すことが認められた。このことから、仙台においてはスパイクタイヤによる土壌発生源の影響は、12~1月に最も顕著となり、またこの期間にはスパイクタイヤが粒子状汚染に大きく寄与していることを示唆するものである。

2) 希土類元素と発生源同定

近年、各産業分野で希土類元素の使用量が増大しており、大気汚染への影響が

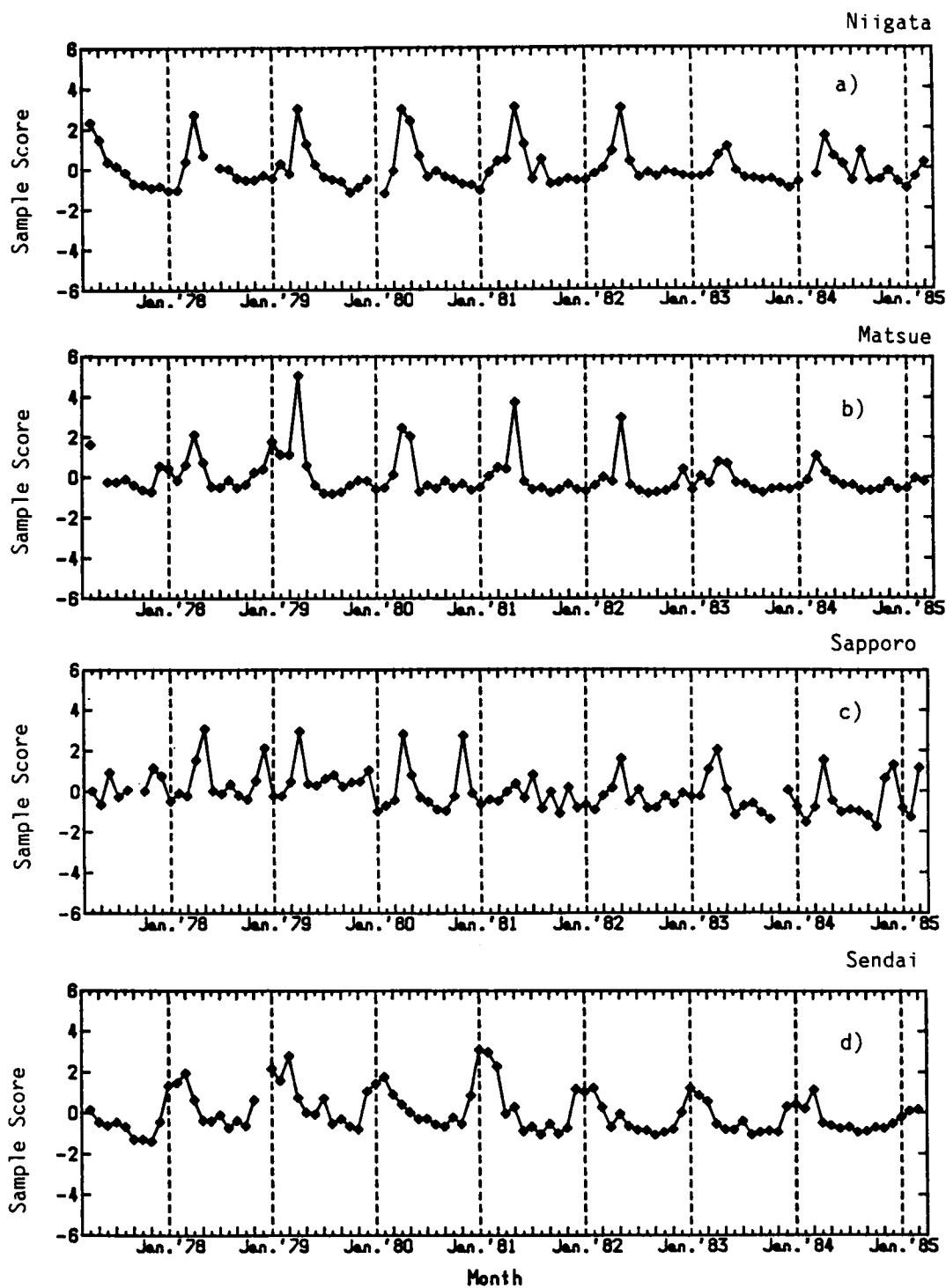


Fig.5.21 Sample score of 1st component by PCA.

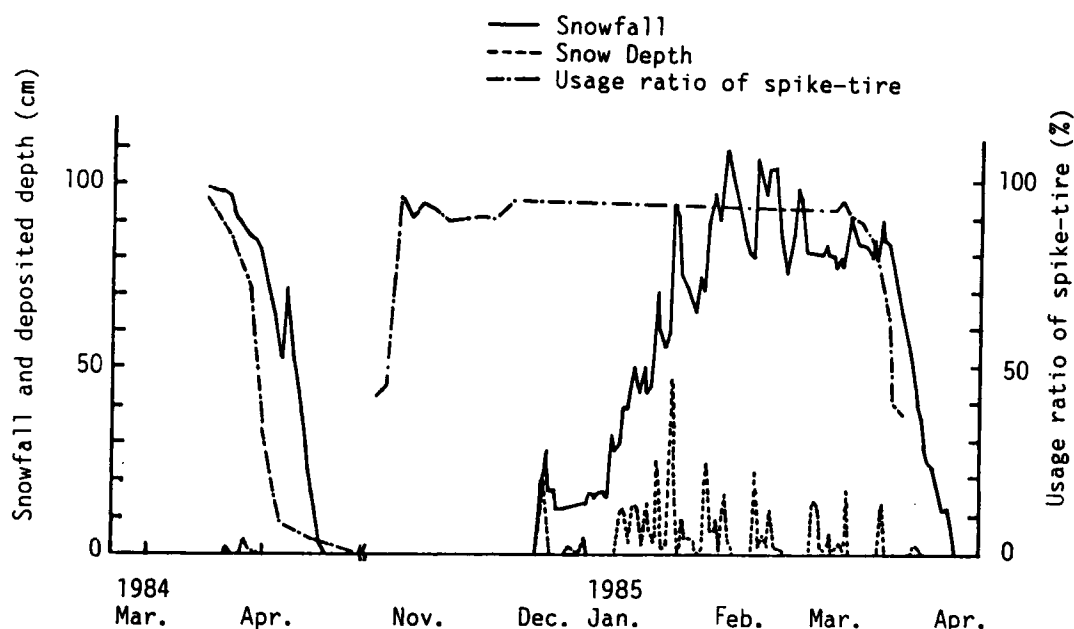


Fig.5.22 Snowfall and spike-tire effect at Sapporo.
(cited from Ref.14).

懸念されている。日本における希土類元素の主要発生源としては、石油精製工業、電子部品産業、自動車排気などが上げられる。特に希土類元素の粒径を考えると、人為的発生源から排出される希土類元素はおもに微小粒子中に存在することを報告している¹²⁾。

石油精製の触媒などに起因する希土類元素による粒子汚染では、その汚染レベルは La/Sm 比により評価される。例えば、 La/Sm 比は地殻中では5程度である。一方、大気浮遊粒子中の La/Sm 比は Figs.5.23 a),b) に見られるように、汚染レベルの低い日本海側（新潟、松江）では地殻に近い 6～9 であるのに対し、汚染レベルの高い太平洋沿岸工業都市（東京、川崎、大阪）においては 8～17に及び、時には石油精製などで使用される触媒の La/Sm 比=20 よりも大きい値を示すこともある¹⁶⁾。従って、太平洋沿岸工業都市においては、石油精製などの希土類元素触媒を用いる産業からの希土類元素の排出が無視できないものと考えられる。本研究のPCA法による発生源解析においても Table 5.6 に見られるように、東京、川崎、大阪の太平洋沿岸工業都市をはじめ、札幌、仙台、大牟田で、希土類元素よりなる主成分が認められた。

希土類元素の季節変動を調べるために、大阪、川崎、東京の1977～1986年度間

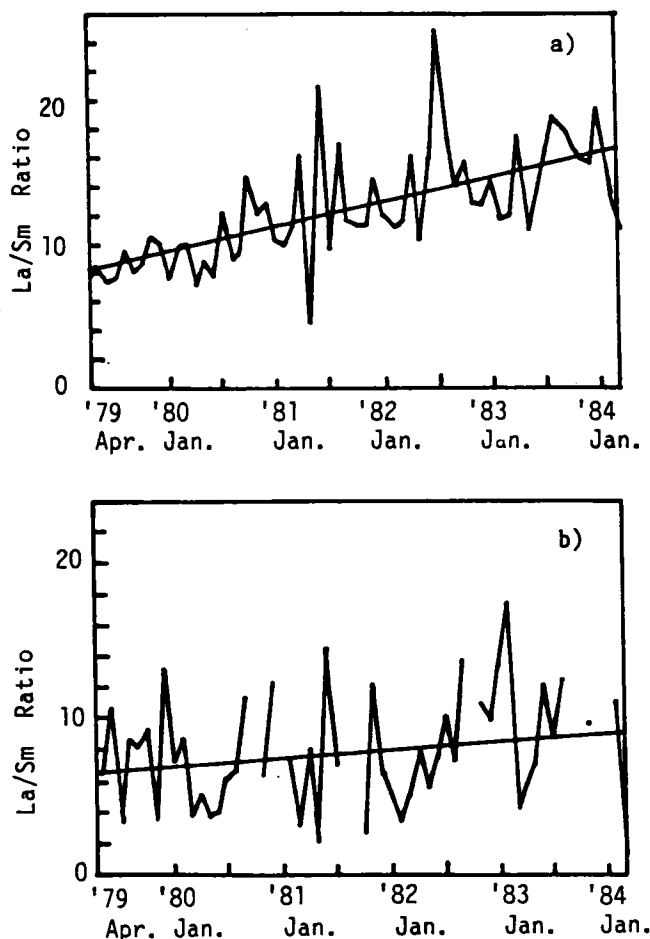


Fig.5.23 La/Sm ratio at the Pacific coastal area (a:Tokyo, Kawasaki, Osaka) and Japan Sea coastal area (b:Matsue, Niigata). (cited from Ref.16).

における平均的な La 濃度の経月変化を Fig.5.24 に示した。1ヶ月平均としてみた場合、La 濃度は毎年4月の春期と11~12月の冬期にピークを持つことがわかる。La の因子負荷量が最も大きい川崎についてみると、Fig.5.20 c)に示した希土類元素を変数に持つ第3主成分の因子得点経月変化は、後半の5ヶ年に限って言えば、4月の春期と11~12月の冬期にピークを持つ La 濃度の平均的な経月変化と、類似の変動パターンを持つことがわかる。

希土類元素を発生源解析に利用していくためには、今後さらに、発生源における希土類元素の排出実態調査や、希土類元素についての分析精度の向上を図ることが必要と考えられる。

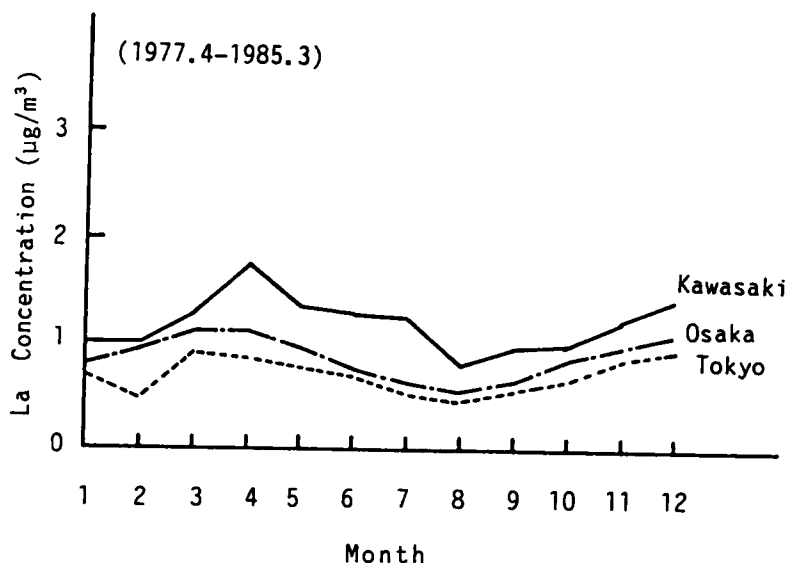


Fig.5.24 Monthly average conc. of La at Pacific coastal area.

5.6 まとめ

本章では、国設測定局等で測定された浮遊粒子状物質中の金属成分濃度の実測データに対し、CMB法及びPCA法を適用し発生源解析を行い、粒子状汚染に対する発生源寄与の地域的・季節的特徴について検討した。

なお、CMB法による解析に先立ち、解析において仮定した発生源種の数、あるいは解析に利用する化学種の数や種類が、解析結果に及ぼす影響についても検討した。仮定した発生源の指標元素以外の元素を解析に含めた場合、一部の発生源種の発生源寄与率の推定に影響を及ぼし、CMB法による発生源寄与率の推定精度は、指標元素の選定の仕方やその発生源プロファイル値 a_{ik} に大きく依存することが明かとなった。これらは第3章のCMB法の信頼性の解析結果を裏付けるものであった。

CMB法による都市域、非都市域の発生源解析（事例解析I）では、国設大気測定局で測定された元素別濃度データを基に、9都市における土壌、海塩粒子、廃棄物焼却場、石油燃焼、鉄鋼工業の各発生源種について、8年間にわたる発生源種別汚染寄与率を推定した。仮定した5発生源種については、各都市とも土壌発生源の寄与が最も大きく、その寄与率は毎年春期にピークをもつ季節的変動を示した。これは大陸性の黄砂や春の嵐による土砂の巻き上げによるものと考えら

れる。一方、人為的発生源の寄与率は11～12月に高くなる季節的変動を示した。これは11～12月にかけては風が弱く大気が安定した気象条件が出現し易く、拡散条件が悪くなり、排出された粒子状汚染物質が大気中に長時間滞留するためと考えられる。

事例解析Ⅱでは、CMB法により小地域内の発生源寄与分布について検討した。大阪府内のような小地域内にあっては、自然発生源種の寄与率分布は比較的均一であるのに対し、人為発生源の寄与は発生源とリセプターとの位置関係に依存すると思われる地域特性を持つことがわかった。2次粒子(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)の寄与率は、平均値としておよそ25%に達した。発生源寄与率を粒度別にみた場合、土壌発生源の寄与率は、 $>11\mu\text{m}$ 粒子については84.6%、 $1.1\sim 11\mu\text{m}$ 粒子について67.4%と、他の発生源種に比しきわめて高い寄与率を示した。一方、 $<1.1\mu\text{m}$ 粒子は、ほとんどが人為発生源に起因するものと推定された。

事例解析ⅢのPCA法による発生源解析では、事例解析Ⅰで取り上げた9都市について、各都市ごとに各主成分(発生源種)とその変動傾向を調べた。川崎以外の都市における第1主成分は、土壌発生源を意味するものであり、その経月変動はCMB法による土壌発生源の寄与変動と同様な傾向を示した。なお、札幌と仙台における土壌発生源(第1主成分)の寄与率変動には、春期とともに冬期にも、スパイクタイヤによる土壌の巻き上げに起因するピークが見られた。

なお、本章で主として用いた国設大気測定局の濃度データ中には、浮遊粒子状物質中の主要成分である SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ などの2次粒子成分や、炭素成分の情報が含まれていないために、これらに関わる発生源を同定し、その寄与を推定することはできなかった。浮遊粒子状物質の測定においては、今後これらの情報をも加味した測定計画を立案することが望まれる。

参考文献

1. 環境庁大気保全局大気規制課：昭和52～58年度一般環境大気測定結果報告(1977～1985)
2. 浮遊粒子状物質対策検討調査結果報告書(昭和59年度環境庁委託業務)、大阪府(1984)
3. 溝畑 朗：都市大気エアロゾル粒子の性状と発生源の同定に関する基礎的研究、京大博士論文(1981)

4. D.L. Johnson : "Receptor Models applied to contemporary pollution problems (ed.APCA)", pp.238-248 (1982)
5. R.K. Stevens and T.G. Pace : ibid, pp.46-59 (1982)
6. 溝畑 朗 : 第 23 回大気汚染学会講演要旨集, pp.119-122 (1982)
7. 環境庁 : 昭和 61 年版環境白書, 6-9 (1986)
8. 理科年表、東京天文台編纂(1987)
9. 公害の現状と対策、大阪市(1987)
10. 溝畑 朗 : 環境技術, 15, 677-682 (1986)
11. 飯豊修司、伊瀬洋昭 : 環境技術, 15, 16-24 (1986)
12. 溝畑 朗 : エアロゾル研究, 1, 274-285 (1986)
13. Ilhan Olmez, Glen E. Gordon : Science, 229, 966-968 (1985)
14. 札幌市におけるスパイクタイヤに係る道路粉じん調査結果、札幌市衛生研究所年報、第 12 号
15. Susumu Amemiya, et al : Nuclear. Instr. and Methods in Physic Research, B3, 516-521 (1984)
16. グレン E. ゴードン、イルハン オーメッツ、橋本芳一、古谷健二訳 : 公害と対策、22, 310-322 (1986)

6. PIXE法による大気エアロゾルの元素分析

リセプターモデルによるエアロゾル粒子の発生源解析においては、粒子の化学組成データは、最も重要で基本的な情報となる。本研究では、時間分解能の高い発生源解析を目的とし、数時間単位のエアロゾルサンプリングとその元素分析、を行なうための検討を行なった。

荷電粒子励起X線 (Particle Induced X-ray Emission, PIXE)法は、エアロゾル粒子の微量元素分析において最も有力な方法と考えられ、本研究においてもPIXE分析を導入した。本章では、エアロゾルの元素分析にPIXE法を適用するに当り、精度及び感度面からみたより適切な測定条件を確立することを目的として、PIXE分析検量用の標準試料を試作し、PIXE分析での測定条件、大気エアロゾル粒子のPIXE分析データ解析法について検討した。

6.1 PIXE法による元素分析

加速された陽子や α 粒子などのイオンが原子に衝突すると、K殻、L殻などの内殻電子がはじき出されて空孔を生じる。生成した空孔は外殻電子が遷移し充足されるが、この外殻と空孔が生じた内殻とのエネルギーの差は、特性X線やオージェ電子の放出のためのエネルギーとなる。

したがって、加速されたイオンを試料に照射し、発生する特性X線をSi(Li)検出器などのような分解能が高く、高効率の検出器によって検出すれば、特性X線のエネルギーとその強度より試料中の元素を同定し、定量化することができる。1970年に Johansson et al.¹⁾ によって提唱されたこの方法は、PIXE法と呼ばれ、特性X線を用いた他の分析法に比べ、特性X線の発生断面積が大きく、また主として制動X線によるバックグラウンドが小さいことから微量の試料に対し高感度の分析が可能である。PIXE分析の特徴としては、

- (1) $\text{ng} \sim \mu\text{g}$ の微量試料に対し、 1 ng オーダーの分析ができる。
 - (2) 試料を破壊しない。
 - (3) 多元素を同時に分析することができる。
- などが挙げられる。

6.2 実験装置の概要

6.2.1 イオンビーム照射系

P I X E 分析での基本となるイオンの加速には、京都大学工学部原子核工学教室の Van de Graaff 型加速器を用いた。本加速器の最高電圧は 4 MV, 最大イオン電流はおよそ $200\mu\text{A}$ である。P I G イオン源より電子-原子衝突により生成したイオンは、多段式加速管によって垂直に加速され、電磁石により直角に曲げられて水平となり、ビームダクト・照射チャンパーに導かれる。定量化の検討には京都大学工学部原子核教室、向坂グループが開発した Fig.6.1 に示す照射チャンパーAを用いた。

P I X E 分析の定量化では、まず作成した標準試料の質量厚み=単位面積当た

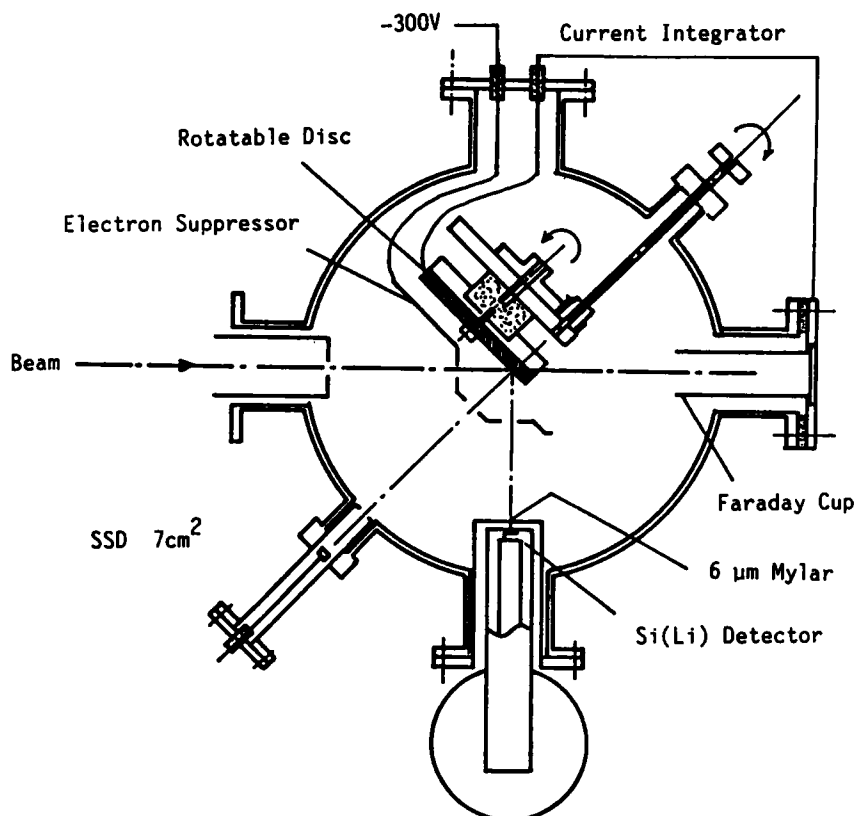


Fig.6.1 Experimental arrangement for RBS-PIXE.
(Chamber "A").

りの質量 $[\mu\text{g}/\text{cm}^2]$ を決定し、次にこの質量厚みに対するPIXEスペクトルのピークカウント数 $[\text{count}/\mu\text{C}]$ ，すなわち各元素についての感度 $C [(\text{count}/\mu\text{C})/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)] = [\text{count} \cdot \text{cm}^2 \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \mu\text{C}^{-1}]$ を決定する必要がある。

本研究では、質量厚みは 1.55 MeV α 粒子 (He原子核: He^{2+}) を用いたラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS) 法²⁾により決定した。

6.2.2 照射チャンバー

チャンバーAは主として検量線の作成のためのRBS, PIXEスペクトル測定のために使用した。すなわちRBS測定による試料の質量厚みの測定ならびに同時に行なったPIXE測定のために用いた。チャンバー内はおよそ 10^{-6}Torr の真空中に保たれ、1.55 MeV α 粒子によるRBS測定中には、後方に散乱される α 粒子と共に、 α 粒子が試料に衝突した際発生するX線の測定、すなわち 0.39MeV/核子の低エネルギー α 粒子によるPIXE測定をも同時に行った。

分析用試料は、100mm ϕ のカーボン円板上に円周に沿って貼りつけた。カーボン円板はビームに対し 45° の角度を持ち、チャンバー外部から回転させることができる構造となっている。後方散乱 α 粒子は $\theta=135^\circ$ 方向にセットした半導体検出器により、またX線は $\theta=90^\circ$ 方向のSi(Li) 検出器によりそれぞれ検出し、増幅後波高分析器によりエネルギースペクトルを得た。

RBS-PIXE分析においては、全て 1.55 MeV α ビームを用い、ビーム電流は約 $1\mu\text{A}$ ，照射電気量は $200\mu\text{C}$ を標準とした。

6.2.3 測定系

チャンバーの照射・測定系は、それぞれ Fig.6.1 に示したようなジオメトリーを持ち、RBS測定における散乱 α 粒子は表面障壁型半導体検出器 (SSD) により、またPIXE分析におけるX線はSi(Li) 検出器により検出した。

PIXE分析においては、0~12keV のエネルギー範囲のX線を検出した。エネルギーとチャンネル間の校正には $^{55}\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ 標準線源を用いた。また、標準試料のPIXE分析の際には、各標準試料元素について与えられている $\text{K}\alpha$ 線や $\text{L}\alpha$ 線のエネルギー値を利用し、チャンネルとX線エネルギーとの関係を1次式にあてはめた校正曲線を求めた。

感度の定義にもみられるように、試料に照射されたビームの総電気量(μC) の測定は、RBS, PIXE分析では測定精度に直接関連する重要な因子である。

ここでは、照射チャンバーに入射した電流を測定し基準化した。なおその際、ビームがバックリング材などに衝突し発生する2次電子を抑えるために、保持台前面に2次電子抑制電極を設け、これに-100Vの電圧を印加した。

6.3 標準試料の作成

P I X E分析の検量に、ミリポア、ニュークリポアフィルターをバックリング材とした市販の蛍光X線分析用標準物質を用いることも可能だが、高価な上に質量厚みの範囲が狭く、またP I X E分析検量用試料としては、質量厚みが厚過ぎるきらいがある。本研究では真空蒸着法により、定量分析用の単一元素よりなる標準試料を作成した。

6.3.1 P I X E用標準試料の条件

P I X E法は極少量の試料中の微量元素を高い感度で分析できる特長を持つ反面、質量厚みの大きい試料に対しては、試料中でビーム特性が変化し、また発生したX線も試料自身に吸収されるために定量的な取扱いが難しくなる。したがって、標準試料としては、質量厚みが小さくかつ均一であることが必要である。また、試料を保持するためのバックリング材が必要となるが、バックリング材としては、2次電子による制動放射を小さくするために軽元素を主体とし、かつ不純物の少ない素材であることが望ましい。

真空蒸着法による標準試料に用いるバックリング材としては、蒸着時の熱に耐え、不純物が少なく、かつ制動放射X線の発生が少ないことが望ましい。本研究では、質量厚みの測定にR B S法を用いることから、 α ビームの照射に耐え、導電性があり、化学的にも安定な高純度カーボンプレートをバックリング材として選んだ。炭素薄膜に比較するとカーボンプレートは、制動放射X線によるバックグラウンドが大きいと思われるが、機械的強度が大きく取扱いは容易である。

6.3.2 真空蒸着法による試料の作成

真空蒸着には日本電子社製 JES-SS型真空蒸着装置を用いた。20mm x 10mm の大きさのカーボンプレートの中心 10mm ϕ の部分が露出するように 0.5mm厚の塩ビ板で覆いホルダーに取付けた。蒸発源と蒸着面との距離は大きくとるほど一様に蒸着されることから、ホルダーは蒸発源よりできる限り離し、また蒸着源が蒸着

面中心の鉛直線上の位置にくるようにセットした。蒸着時の印加電圧や印加時間は、蒸着元素の種類や目的とする膜厚、蒸着面距離などに依存するが、本研究での設定範囲は、電圧が 2~10 V、蒸着時間が瞬間~10sec であった。ただし、融点・沸点の高い蒸発しにくい金属を蒸着する場合には、同一面に対する蒸着を数回繰り返した。

真空蒸着に適する金属の条件としては、沸点が低く、フィラメント材と反応しないことである。さらに、PIXE検量用標準試料という観点からは、その金属の特性X線のエネルギー、すなわち $K\alpha$ 線や $L\alpha$ 線のPIXEスペクトル上の位置、エアロゾル粒子の元素成分としての重要性などを考慮する必要がある。これらを基にここでは、 $K\alpha$ 線用標準試料として Al, Cr, Co, Cu, Zn, Se の6元素を、 $L\alpha$ 線用標準試料として Te, Ce, Pb の3元素を選定し、各元素について各種質量厚みの標準試料を作成した。Table 6.1 にその概要を示す。

6.4 PIXE法の感度曲線の決定

PIXE分析では、各測定時毎にビーム条件や照射条件、測定条件が変わることから、原則的にはその都度感度曲線を求める必要がある。ただし通常は、各種条件をできる限り同一になるように設定し初期に求めた感度曲線を基に、照射ビームの総電気量とPIXE分析でのピークカウント数より換算する方法が取られている。

ここでは、RBS法によって質量厚みの求まった標準試料を用い、RBS測定と同時に進めた 1.55 MeV (=0.39 MeV/核子)の α ビームについての感度曲線について述べる。

Table 6.1 Analytical results of standard samples produced by vacuum deposition method

Element	Atomic number	Atomic weight	Thickness ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Sensitivity* (line)		Number of samples
				H ⁺	α -beam	
Al	13	27.0	0.08 - 3.20	170	99 (K)	5
Cr	24	52.0	0.65 - 4.33	2000	18 ($K\alpha$)	5
Co	27	58.9	0.83 - 7.47	700	6.3 ($K\alpha$)	7
Cu	29	63.6	0.18 - 4.88	450	3.2 ($K\alpha$)	8
Zn	30	65.4	12.2 - 170	260	2.0 ($K\alpha$)	7
Se	34	79.0	8.58 - 46.3	77	0.4 ($K\alpha$)	5
Te	52	127.6	2.56 - 25.4	1400	45 ($L\alpha$)	7
Ce	58	140.1	0.48 - 6.34	870	20 ($L\alpha$)	7
Pb	82	207.2	4.09 - 43.7	40	0.44 ($L\alpha$)	7

* for 1.55 MeV : unit = count \cdot cm² \cdot μC^{-1} \cdot μg^{-1}

6.4.1 RBS法による標準試料の質量厚みの測定

真空蒸着法により作成した標準試料の定量を行なった。前述したように、本研究では、照射チャンバーAによる 1.55 MeV α 粒子を用いたRBS法により質量厚みを決定した。RBS測定における測定条件を Table 6.2 に示した。まず作成した標準試料の質量厚み=単位面積当たりの質量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$] を決定し、次にこの質量厚みに対するPIXESpektrルのピークカウント [$\text{count}/\mu\text{C}$]、すなわち各元素についての感度 [$\text{count}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\mu\text{C}^{-1}$]を決定する。

本研究で作成した標準試料は、軽元素からなるパッキング材上に付着した単一金属試料であって、多くの標準試料は金属元素が表層に薄く付いてるだけなので、試料中での入射粒子のエネルギー減衰によるラザフォード散乱断面積の変化を無視しても差し支えない。ただし、Znの真空蒸着試料の一部は、やや厚くエネルギー減衰による散乱断面積の変化を無視できないため、エネルギー減衰に伴う補正を行った。

真空蒸着法により作成した標準試料は Al, Cr, Co, Cu, Zn, Se, Te, Ce, Pb の9種類あるが、RBS Spektrルの典型例を Figs.6.2 a), b) に示した。a) は質量厚みが十分小さい Cu 試料の、b) は質量厚みが大きく厚みに対する補正が必要な Zn 試料の Spektrル例である。9元素についての解析結果を Table 6.1 に示した。

6.4.2 PIXESpektrルとX線収量

α 粒子によるPIXE分析は、RBS測定と同時に行なったものであり、照射条件は Table 6.2 と同様である。

Table 6.2 Experimental conditions
for RBS analysis

Incident particle	α -particle
Backscattering angle	135°
Incident angle	45°
Beam energy	1.55 MeV
Beam current	50 - 300 nA
Accumulated charge	60 - 200 μC
Beam diameter	4 mm
Solid angle*	$3.196\times 10^{-4}\text{sr}$

* Solid angle subtended by SSD for target

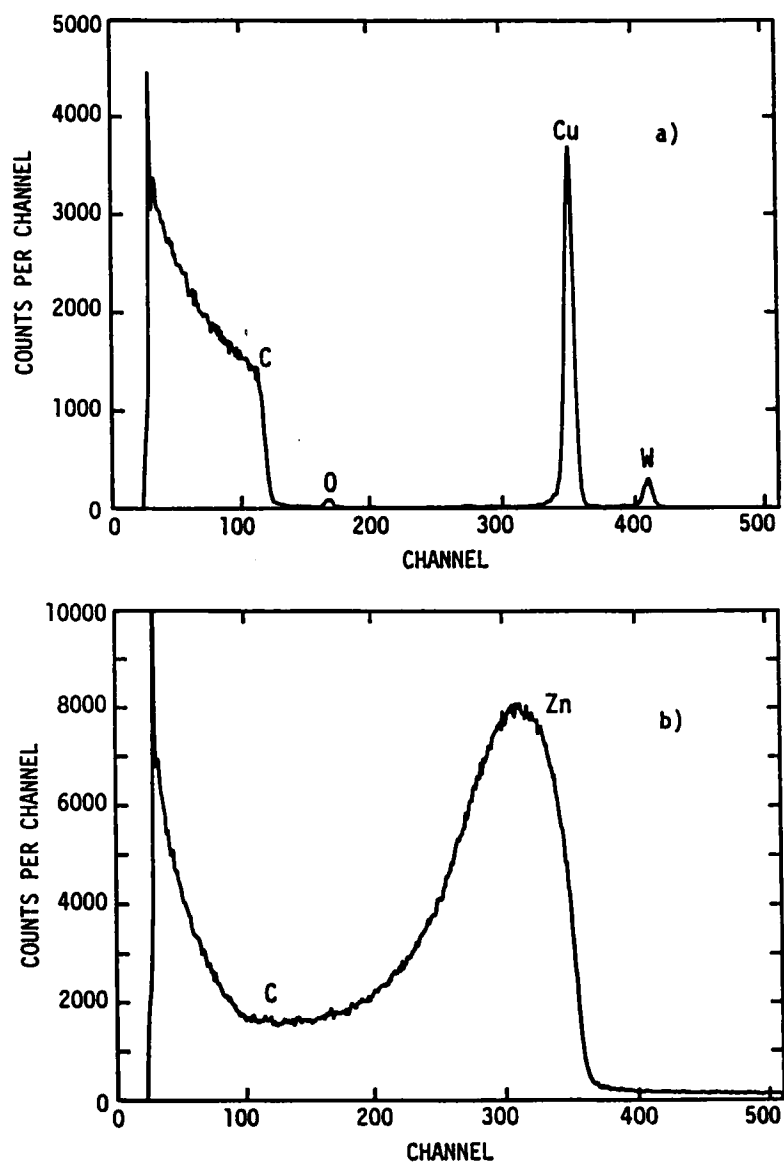


Fig.6.2 RBS spectra of standard samples produced by vacuum deposition.
a) Cu b) Zn Alpha-particle beam energy = 1.55 MeV,
Charge = 200 μ C.

真空蒸着法による標準試料についての P I X E スペクトル例を Fig.6.3 に示した。これらは、Fig.6.2 で R B S スペクトルを示した Cu 標準試料に対応する試料である。

Fig.6.3 では、試料元素である Cu の特性 X 線以外にも、バックング材である高純度カーボンプレート中の不純物 Si, S, Cl, K, Ca, Fe などの K_{α} 線が見られる。作成した 9 種類の標準試料については、これらの不純物の特性 X 線が検量を妨害することはほとんどなかった。

P I X E スペクトルにおける特性 X 線のピーク形状は、検出器の検出特性や電氣的ノイズなどにより Gauss 型に近い分布となる。ここでは、ピークに Gauss 分布をあてはめピークカウントを求めた。P I X E スペクトルより求められた K_{α} 線あるいは L_{α} 線のピークカウントは、ビーム照射電気量 $1 \mu C$ 当りに換算した基準化値として評価した。

真空蒸着法による標準試料について、 K_{α} 線及び L_{α} 線の基準化ピークカウントと質量厚みとの関係を Figs.6.4 a), b) に示した。図 a) は、原子番号が 34 (Se) 以下の元素の K_{α} 線、b) は原子番号が 52 (Te) 以上の L_{α} 線に対するものである。

真空蒸着法により作成した標準試料については、R B S 法による質量厚みと P I X E 法による基準化ピークカウントとの間には、勾配が 1 のよい直線関係が存在することが判る。なお本解析では、厚い質量厚みを持つ試料に対する補正を行なっているので、厚めの試料についても直線関係が保たれているが、補正をしない場合や、試料がさらに厚くなる場合には、直線関係は崩れてくるものと考えられる。

Fig.6.4 は、各実験条件下での P I X E 法の検量線ともいうべきもので、勾配が 1 の範囲における質量厚みに対するピークカウントは、各元素についての P I X E 法の感度 $C[(\text{count}/\mu C)/(\mu g/cm^2)]$ を意味する。Fig.6.4 より求めた各元素についての感度を Table 6.1 に示した。

6.4.3 P I X E 法の感度曲線の決定

標準試料を用いて得られた各元素の感度データを基に、他の元素の感度を求めることができる。すなわち、P I X E 法で得られる特性 X 線のピークカウント Y は次式で表わされる。

$$Y_0 = D \frac{N_a}{M} n \sigma \times \epsilon T \frac{\Omega_0}{4\pi} \quad (6.1)$$

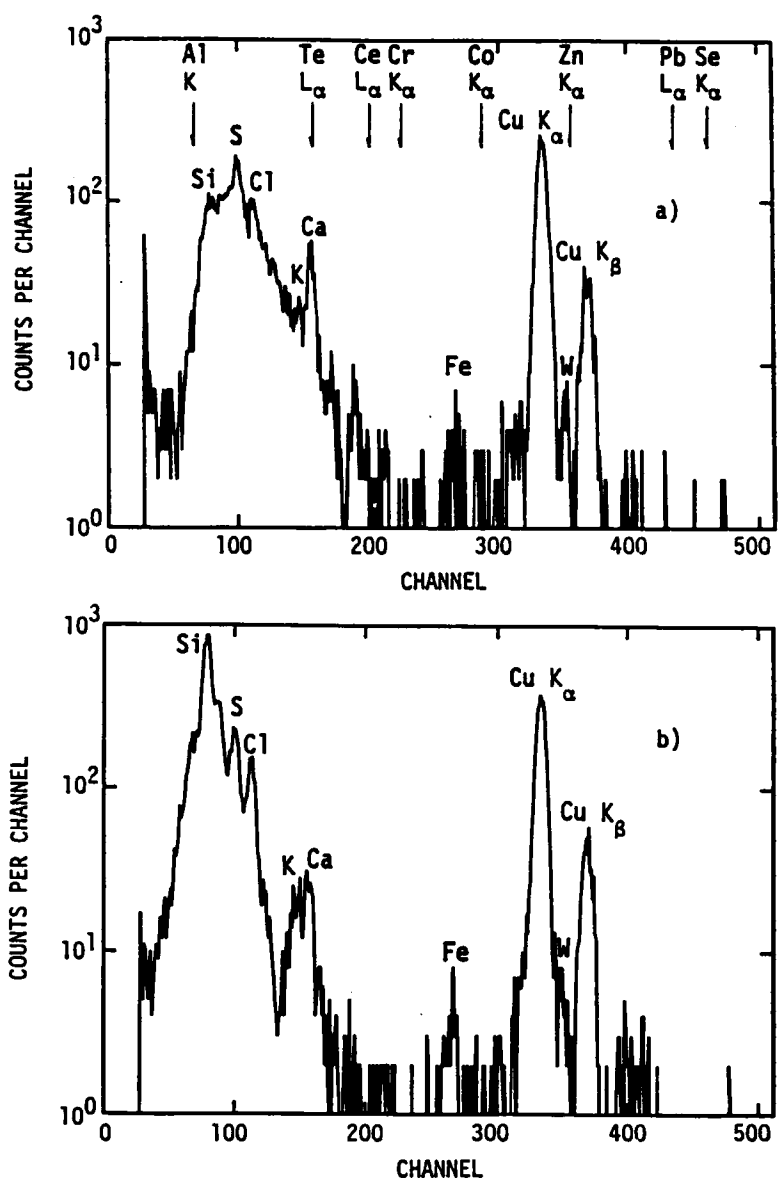


Fig.6.3 PIXE spectra of Cu standard sample produced by vacuum deposition.
a) 1.55 MeV external proton beam, charge = 1.0 μC
b) 1.55 MeV alpha-particle beam, charge = 200 μC .

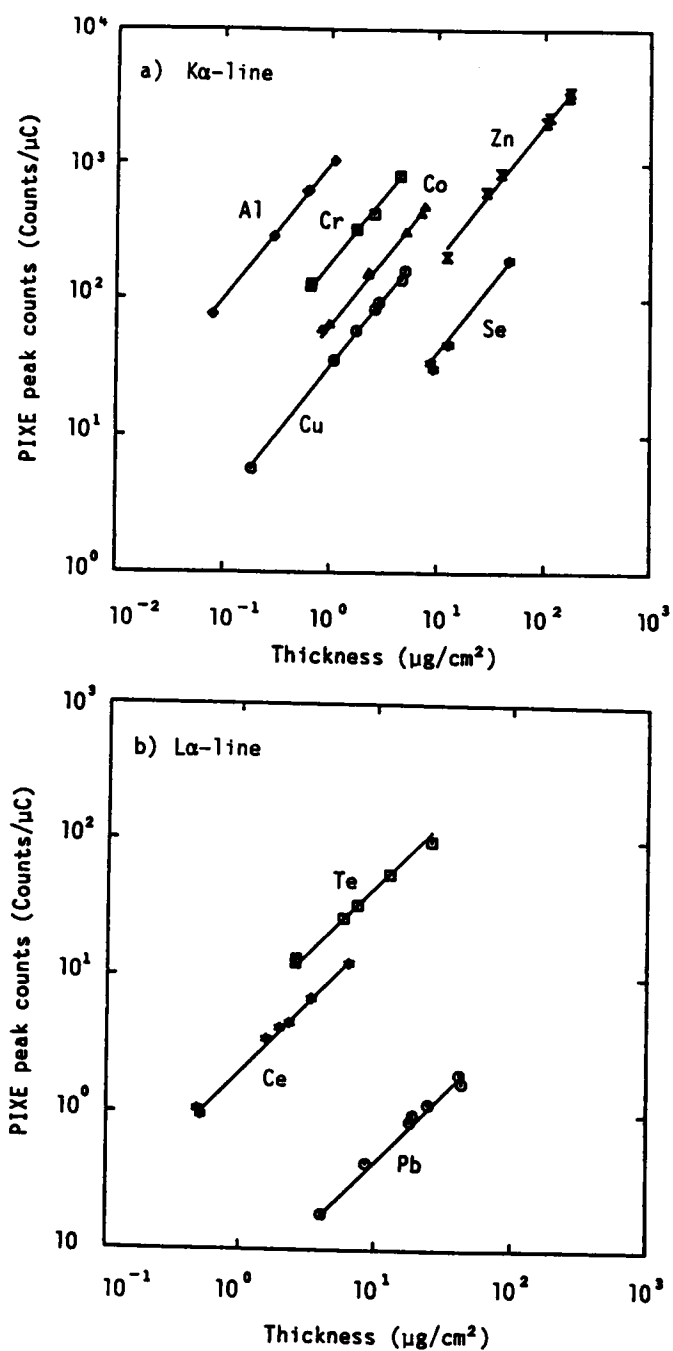


Fig.6.4 Calibration curve of 1.55 MeV alpha-particle PIXE. Vacuum deposited standard sample ($K\alpha$ - and $L\alpha$ -line).

ここで、 D は質量厚み、 N_A はアボガドロ数、 M は試料の原子量、 n は入射粒子の数、 σ_x は特性X線の発生断面積、 ε は特性X線に対する検出器の検出効率、 T は試料と検出器との間に存在する全ての物質に対する特性X線の包括的透過率、 Ω_d は試料に対し Si(Li) 検出器の張る立体角である。

式(3)より、 Q_0 を $1\mu\text{C}$ のビーム中に含まれる H^+ または α 粒子の数とすると、感度 $C (=Y_0/D)$ は

$$C = \sigma_x \varepsilon T \frac{\Omega_d N_A}{4\pi M} Q_0 \quad (6.2)$$

と表わせる。式中の ε や T 値及び各元素についての σ_x 値は、既存の理論式や半経験式、実測値を基に算定することができる。また、同一の照射・測定条件下では Ω_d は一定であるから、標準試料について求められた C 値を用いて、式(6.2)より Ω_d が求まり、標準試料以外の元素についての感度を計算することができる。

ビームエネルギーが 2.00 MeV の場合には 1.55 MeV の場合に比べ、感度は3～4倍高くなることが判る。ただし、検出下限濃度については、バックグラウン

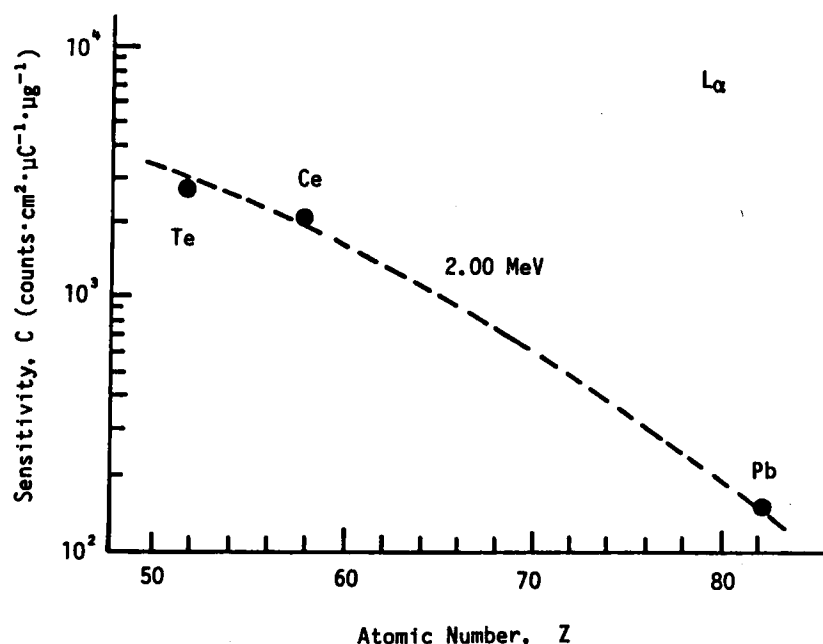


Fig.6.5 Sensitivity curve for L_{α} -line to PIXE analysis
2.0 MeV external H^+ beam.

ドも同時に大きくなるので、感度と同様に 3~4 倍改善されることを意味するものではない。また Fig. 6.5 には、標準試料 Te, Ce, Pb を基にして得られた、照射チャンバー B, 2.0 MeV, H^+ ビームに対する $L\alpha$ 線の感度曲線を示した。

6.5 大気エアロゾル粒子の分析条件

6.5.1 大気エアロゾルの P I X E 分析

本研究では、大気エアロゾル粒子の元素分析には P I X E 法の定量化で用いた照射チャンバー A とは異なる Fig. 6.6 に示した真空型照射チャンバー C を用いた。照射チャンバー C は、大気エアロゾル粒子の元素分析のルーチン化を計ることを目的とし、吉田ら³⁾が開発したもので測定精度・測定効率が高く、試料の交換など実験遂行上できる限り簡便なものとなるように配慮した。測定中、チャンバー内の圧力は、 10^{-6} mmHg 程度の真空に保った。測定する大気エアロゾル試料はスライド方式の試料ホルダーに固定した。試料ホルダーには、一度に 10~16 試料をセットすることができる。ビームは試料に直角に照射され、後方 157.5° 方向で R B S 測定を、また 135° 方向で P I X E 測定を行う方式となっている。照射チ

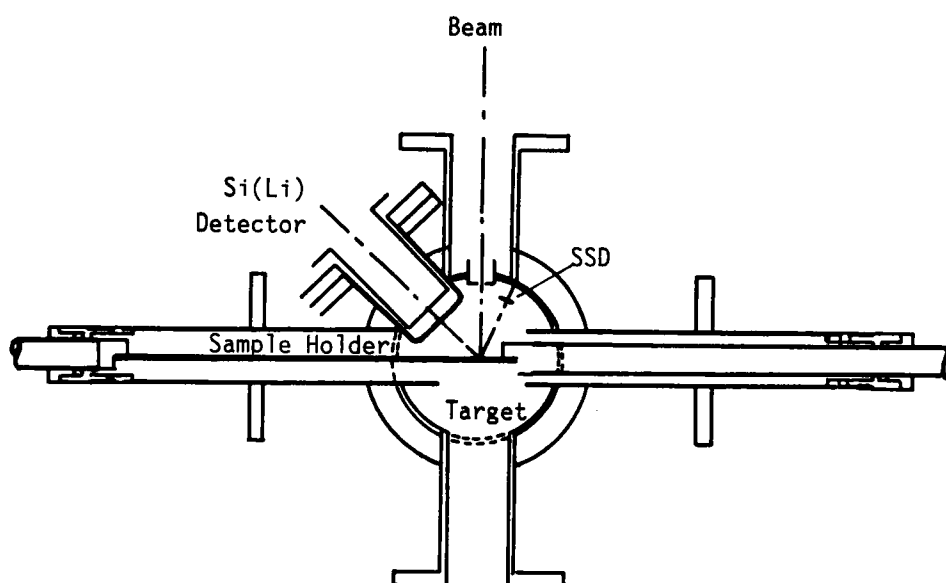


Fig. 6.6 Ion-beam irradiation chamber "C" for routine PIXE analysis.

Table 6.3 Experimental conditions for external beam PIXE analysis

Incident particle	proton
Incident angle	90°
Si(Li) detected angle	135°
Beam energy	2.0 MeV
Beam current	2-3 nA
for standard sample	10-20 nA
for aerosol sample	50-80 nA
Accumulated charge	
for standard sample	10 μ C
for aerosol sample	100 μ C
Beam diameter	~ 4 mm ϕ

チャンバーCによるPIXE分析での主要測定条件を Table 6.3 に示した。分析では Cu、Zn、Pb など、比較的原子番号の大きい元素の感度を上げるために、ビームエネルギーを 2.00 MeV とした。

前述した質量厚みが既知の標準試料、9 元素 58 試料を用い、照射チャンバーCについて標準的な照射・測定条件下で求めた $K\alpha$ 線、 $L\alpha$ 線の感度曲線 ($1\mu\text{C}$ 照射量当りのピークカウントと質量厚みとの関係) を Fig.6.7 に示した。ただし、ビーム照射条件・測定条件は、各マシンタイム毎に若干変化するために、Fig. 6.7 に示した $K\alpha$ 線、 $L\alpha$ 線用感度曲線に対する補正が必要となる。そこで各マシンタイム毎に、標準試料中 7 元素 (Al, Cr, Co, Cu, Se, Te, Pb) 各高、中、低 3 濃度 (Al は高濃度のみ) の計 19 試料を用いて、感度曲線のチェックを行ない、必要に応じ補正した。この様にして、各マシンタイム毎に求めた感度曲線をもとに、PIXE 分析により得られたスペクトルに対する元素濃度を解析した。

6.5.2 バックグラウンドスペクトル

大気エアロゾル粒子のPIXEスペクトル解析法は、基本的には前述した標準試料の解析法と同じであるが、スペクトル中に多数のピークが現れ、バックグラウンドのみのいわゆるベースライン領域が少なく、またその領域を決定することができない場合が多いために、試料スペクトルとバックグラウンドスペクトルとを対応させることは難しい。本研究では、各試料スペクトルに対するバックグラウンドスペクトルを、以下のような方法により推定した。

各マシンタイム毎に少なくとも 3 回バックグラウンド (大気エアロゾルのサンプリングに使用したニュークリボアフィルターのブランクについてのPIXEスペクトル) を測定し、その平均的スペクトルから近似多項式よりなるバックグラ

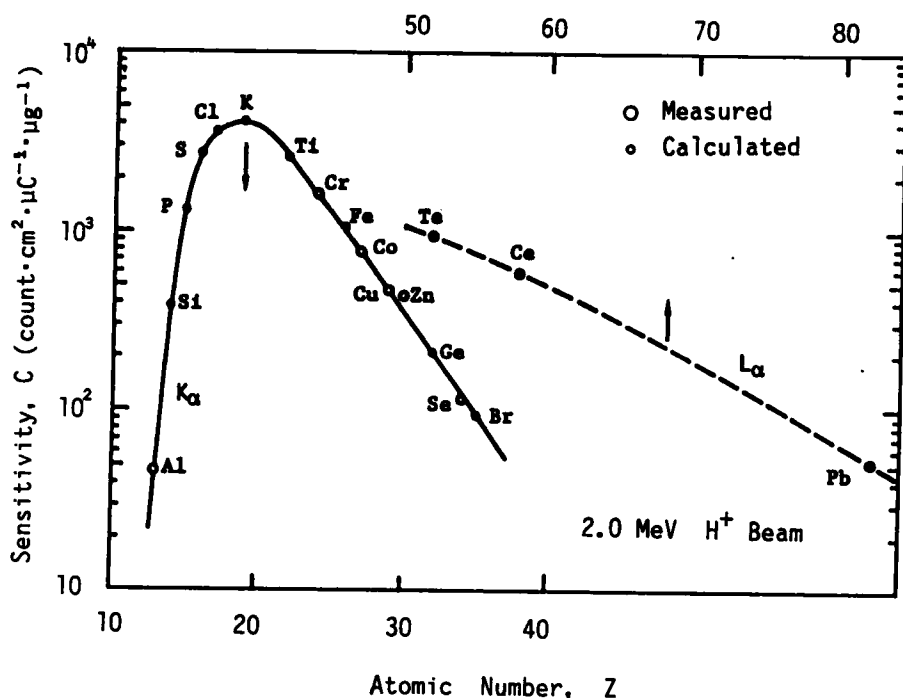


Fig.6.7 Sensitivity curve for PIXE analysis.

ウンド式を求め、それを定数倍して用いた。なお、ビームエネルギーなど照射条件・測定条件を変えた場合には、その都度感度曲線やバックグラウンド式の再評価を行なった。

ブランクのニュークリポアフィルターに対するPIXEスペクトルをFigs.6.8 a) b)に例示した。同図中に見られるように、バックグラウンドスペクトル中には、ニュークリポアフィルターに含まれる不純物のピークが現われる。不純物の分析結果を Table 6.4 に示した。ニュークリポアフィルター中の不純物含有量は、他

Table 6.4 Impurities in Nuclepore filter of 8.0μm and 0.4μm pore size

Element	Concentration (ng/cm ²)	
	8.0 μm	0.4 μm
Cl	96.9	72.7
Cr	11.1	13.6
Mn	ND	1.4
Fe	5.4	5.8

ND = not detected

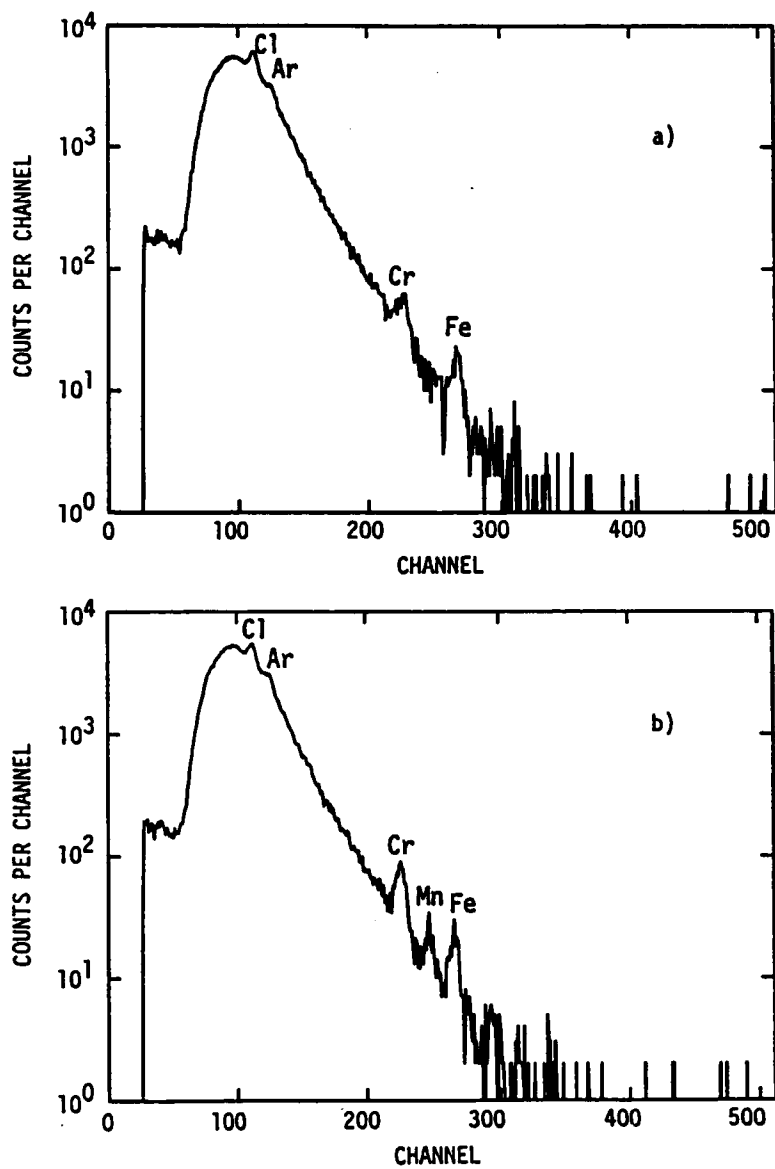


Fig.6.8 PIXE spectra of Nuclepore filter :
 2.0 MeV external H^+ beam ; 4.8 μC
 a) 8.0 μm pore size b) 0.4 μm pore size.

のフィルターに比べかなり低いと一般に言われているが、Cl, Cr, Mn, Fe などが有為な量で含まれていることがわかる。とくに Cr については、ここで測定した大気エアロゾル試料中の Cr 量と同程度の量を含み Cr の分析精度に影響する恐れがある。以下の分析においては、これらフィルター中の不純物含有量を、分析結果より差し引いて補正した。

6.5.3 PIXE スペクトルからの濃度解析法

計算機プログラムによるピークの検索は、スペクトルを平滑化した後、平滑化微分を用いて行なった。ただしこの場合、小さいピークを検索しそこなう恐れがあるため、補助的にグラフィック端末と対話的にピークを検索する機能をもつけた。

特にピークの数が多い場合には、10本程度のピークを含む2～3の領域にスペクトルを分割し、各領域毎にバックグラウンドを決定した。なお、バックグラウンドの決定に当たっては、1～2回平滑化したスペクトルに対し、最小自乗近似プログラムSALSを用いた⁴⁾。

平滑化スペクトルからバックグラウンドを差し引いたスペクトルより、特性X線のピークエネルギー及びピークカウントが求まる。ただし、大気エアロゾル粒子の場合には、その中に一般に含まれる元素同士間で干渉が起こる。すなわち、K-X線に関してはK～Zn間の各元素の K_{α} 線には、それより原子番号が一つ小さい元素の K_{β} 線が重なり、またSの K_{α} 線にはPbの M_{α} 線、 M_{β} 線が重なる。このピークの重なりは以下の手順により分離した。

(1) ある元素の K_{α} 線に対するピークカウント値(以後 K_{α} 値)を基に K_{β} 線のピークカウント値(以後 K_{β} 値)を推算する、(2) 原子番号の1つ大きい元素の K_{α} 測定値より K_{β} 値を差し引き、重なりを補正した K_{α} 値を求める、(3) 以後同様な操作を順次繰り返し、Znまでの元素の K_{α} 補正値を求める、(4) Sの K_{α} 値についてはPbの L_{α} 値を基に M_{α} 、 β 値を求めPbの干渉に対する補正を加えた。なお、補正における K_{β}/K_{α} 比としてはScofieldの理論値⁵⁾を ϵT で補正した値を、またPbの $M_{\alpha}, \beta/L_{\alpha}$ 比は標準試料のスペクトルより得た値をそれぞれ用いた。得られた各元素に対応する特性X線のピークカウント(K_{α} 値または L_{α} 値)を、先に求めた感度Cで割ればフィルター上の質量厚みが、さらに捕集空気量で換算することにより大気中濃度を求めることができる。なおAl～Clについては、 K_{α} 線と K_{β} 線を明確に分離することができなかったため、K-X線としてのピークカウントを求めた。したがってSi～Clについては、 K_{α} 線の感度Cを ϵT で補正した K_{β}/K_{α} 比を用いてK-X線に換算した感度

より質量厚みを求めた。

6.6 まとめ

本章では、PIXE分析用標準試料を作成し、それを用いた検量法について検討した。さらに、これらの検量法を基に大気エアロゾル粒子のPIXE分析、データ解析法を確立した。主要な結果をまとめると、

- 1) バッキング材として、ビーム照射に対する耐久性、電導性、取扱いの容易さなどの点で優れた高純度カーボンプレートを用い、真空蒸着法による単一金属元素を薄く蒸着した試料は、PIXE分析用標準試料とし利用できることが確認された。
- 2) 標準試料を用いての検量法を確立した。
- 3) 大気エアロゾル試料のPIXE分析にあたってのビーム照射・測定条件を定め、またPIXEスペクトルから試料中の元素別質量厚み、大気中濃度換算法を確立した。

なお、今後検討すべき問題点をあげると

- 1) 不純物含有量、強度、電導性、加工性などの観点から、標準試料用バッキング材として適した保持材について、ならびに標準試料としての元素種及び適正試料厚み、試料作成法などについて検討し、精度・感度の制限内でできる限り広範囲な試料厚みのK-X線、L-X線検量用の標準試料を作成すること、
 - 2) PIXE分析の分析感度や精度に影響する因子としては、イオン源、ビームエネルギー、ビーム電流、ビーム径、ビーム照射電気量など「照射条件」と真空隔膜や検出器窓、吸収板の種類とその厚み、検出器までの空気層厚、及びそれらのターゲットとの位置関係などの「測定ジオメトリー」とがある。各因子と精度・感度との関連を個別に、または複合的に調べ、分析目的に応じたより適切な測定系を決定すること、
- などがある。

参考文献

- 1) T.B. Johansson, R. Akselsson and J.A.E. Johansson : Nuclear. Instr. and Methods in Physics Research, 84, 141 (1970)
- 2) W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet : Backscattering Spectrometry, Academic Press (1978)
- 3) 未発表
- 4) 中川徹、小柳義夫 : 最小二乗法による実験データ解析—プログラム SALS, 東大出版会 (1982)
- 5) J.H. Scofield : Physics Review, 9, 1041 (1974)

7. PIXE法による大気エアロゾル粒子 の元素分析と発生源推定

本章では、時間分解能の高い発生源解析を目的とし、数時間単位のエアロゾルサンプリングとその元素分析、発生源解析を行なった。

ここでは、最初にPIXE法による大気エアロゾルの元素分析事例についてレビューし、次に前述したPIXE法より、種々の環境条件下でサンプリングした大気エアロゾル粒子中の金属元素濃度を分析し、さらにそれらの分析結果を基に、CMB法により発生源推定を行った結果について述べる。

7.1 PIXE法と大気エアロゾル粒子の元素分析： レビュー

一般的に、大気汚染での微量元素分析には、従来原子吸光法 (Atomic Absorption Spectrometry) がよく用いられてきたが、短時間サンプリングによる微量試料を分析することは困難である。時間分解能が高い発生源寄与解析を目的とする場合には、従来の化学分析手法では、それに見合う大気エアロゾルの化学成分濃度データを得ることは難しかった。

PIXE法は従来の化学分析法に比べ、極めて微量の試料により、原子番号がおおよそ 13(Al) 以上の元素を精度よく、かつ同時に分析できることから、近年とくに注目され、測定法の改良や実用化についての検討が進められている。

PIXE法は分析に要する試料量が極めて微量であることから、時間分解能の高い発生源寄与解析を行なおうとする場合には、有力な分析手段となり得るものと考えられる。大気エアロゾル粒子の元素分析にPIXE法を適用する例は、近年増えつつあるが、発生源解析との関連において、時間分解能の高いPIXE法を有効に利用しようとする試みは少ない。

PIXE法の既往の大気エアロゾルへの適用例を見ると、その多くが過去3回にわたって開かれた国際会議に報告されている¹⁻³⁾。第1回と第2回では、粒子状物質の分析や捕集方法、大気中の元素組成などの報告が多く占められた。第3回では地域汚染の報告が9件、サンプラーの開発などが4件、長距離汚染評価が4件と、PIXE法そのものに関する報告よりも大気エアロゾルの汚染問題を取り上げた報告が多かった。Johansson³⁾このような傾向を、PIXE法が基本的

発展段階から独立した分析方法へと発展したこととして強調した。以下、大気エアロゾルへのPIXE法の適用例をいくつかの報告を中心に要約した。

Raemonck ら⁴⁾は太平洋を横断しながらカスケートインパクターを用い、25 元素の粒径、濃度分布を調べ、赤道周辺の海洋中では、Feと他の岩石起源の元素濃度が高いことを確かめた。海洋上では岩石起源元素が検出され難いことから、大陸からの長距離輸送によるものと推測された。

Winchester⁵⁾は、PIXE法による元素分析結果を利用して、長距離および都市規模輸送の解析を行った。この研究では主に、長距離輸送の例として中国大陸からの黄砂を取り上げた。Lannefors と Hansson⁶⁾は、南スウェーデンでカスケートインパクターを用いエアロゾル粒子のバックグラウンドを調査した。この調査では S, Pb, Ni, V などの元素を分析し、Air mass trajectory を利用して発生源地域を同定した。

雨宮ら⁷⁾は、日本各地におけるスパイクタイヤの粉じん成分をPIXE法により調査し、冬期における道路粉じんの影響を検討した。該当地域における冬期の浮遊粉じん中は、Al, Si, Ca, Fe などの元素濃度が高く、その原因は、スパイクタイヤの使用により、地面から道路粉じんが巻き上げがられることによるものと報告している。

Bacciら⁸⁾は、PIXE法により、大規模な石油燃焼発電所や石炭燃焼発電所から排出される粒子状物質の元素組成と粒度分布を測定した。石油燃焼発電所の排出粒子については、Na, Mg, Al, S, V, Fe, Ni などの元素濃度が高く、一方石炭燃焼発電所の排出粒子についての元素濃度は、Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Feなどが高いことを報告している。なお、石油燃焼発生源から排出される粒子は、主にカーボン状のスポンジのような球形粒子であるのに対し、石炭燃焼発電所からの排出粒子はガラス状の球形粒子であることをも報告している。

7.2 PIXE分析ための大気エアロゾル粒子のサンプリング

本研究では、時間分解能の高い発生源解析を行なうことを目的として、数時間単位の大気エアロゾル試料を収集し、PIXE法により元素分析を行なった。以下、本研究におけるPIXE分析用大気エアロゾル粒子サンプリング法について述べる。

大気エアロゾル粒子はろ過捕集法により採取した。エアロゾル粒子の捕集に使用するフィルターとしては、一般にニュークリポアフィルターやミリポアフィルターが用いられるが、ニュークリポアフィルターの方がPIXE分析でのビーム

照射に対する耐久性が大きいことから、本研究ではニュークリポアフィルターを用いることとした。エアロゾル粒子の捕集に用いたフィルター径は 47mmφ で、粗大粒子と微小粒子を分別捕集するために、孔径が 8μm と 0.4μm のニュークリポアフィルターを直列につなぎ、2段捕集を行なった。サンプリング流量は約 25ℓ/min としたが、その際の2段フィルターによる初期圧力損失は 14cmHg 程度であった。サンプリング時間の経過とともに圧力損失が増大し、流量が低下するが、流量は 25ℓ/min を保つよう調整した。

試料のサンプリング量は、サンプリング目的と P I X E 分析における精度との関連より経験的に適量を定めた。すなわち、解析の時間分解能を高めるためには短時間サンプリングを、逆に P I X E 分析で効率的な分析を行なうためには、長時間サンプリングにより試料量を多く、一方、P I X E 分析での精度をあげるためには、試料厚みが大き過ぎないようにする必要があった。サンプリング流量が 25ℓ/min の条件下においては、圧力損失が 30cmHg 程度になるまでサンプリングを行なえば適量の試料が得られることが、経験的にわかった。

具体的にはサンプリング時間は、ピエゾバランス計またはβ線粉じん計により測定した浮遊粒子状物質濃度を参考に、およその時間を推定し、圧力損失が 30cmHg 程度になるまでサンプリングした。したがって、大気中の SPM 濃度が高い場合は短時間、SPM 濃度が低い場合は長時間サンプリングし、サンプリング総量なるべく同量になるように配慮した。

ただし、サンプリング量をこのような方法により調整した場合、サンプリング前後における試料量を秤量法により決定することは難しく、大気中の粒子状物質濃度を求めることができなかった。

7.3 宇治市における冬期高濃度汚染と発生源寄与推定

日本では例年11~12月は、静穏で大気の安定した日が多く、これらの気象条件下では拡散条件が悪くなるために大気汚染状況が悪化する。1987年12月下旬には全国的に高濃度汚染が数日間続いた。ここでは、この高濃度期間中に連続サンプリングした試料の P I X E 分析結果と、それらの測定値を用いて C M B 法により求めた発生源種別汚染寄与率の推定結果について述べる。

7.3.1 大気エアロゾル粒子の元素組成

日本では1987年12月下旬、全国的な高濃度汚染が続いた。この高濃度汚染期間

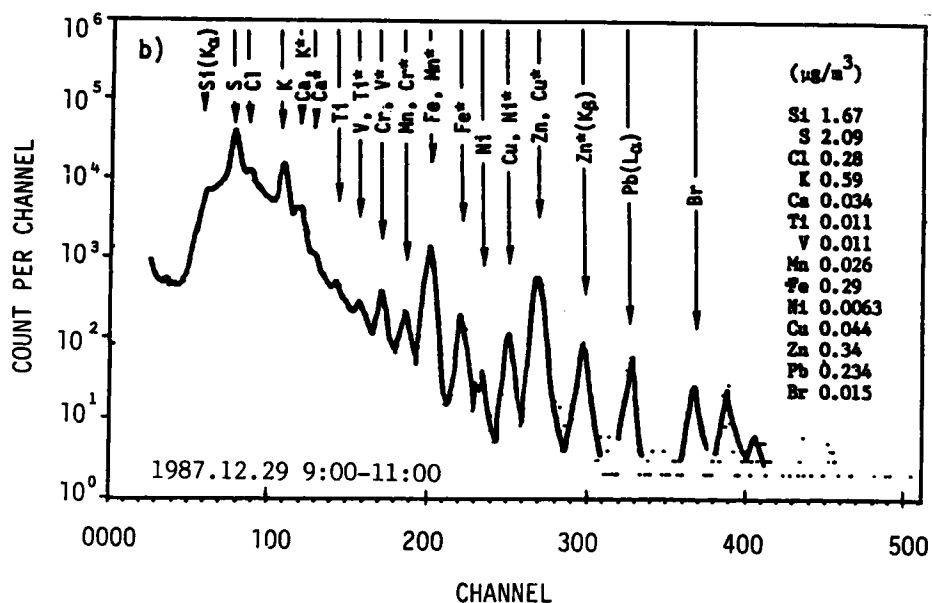
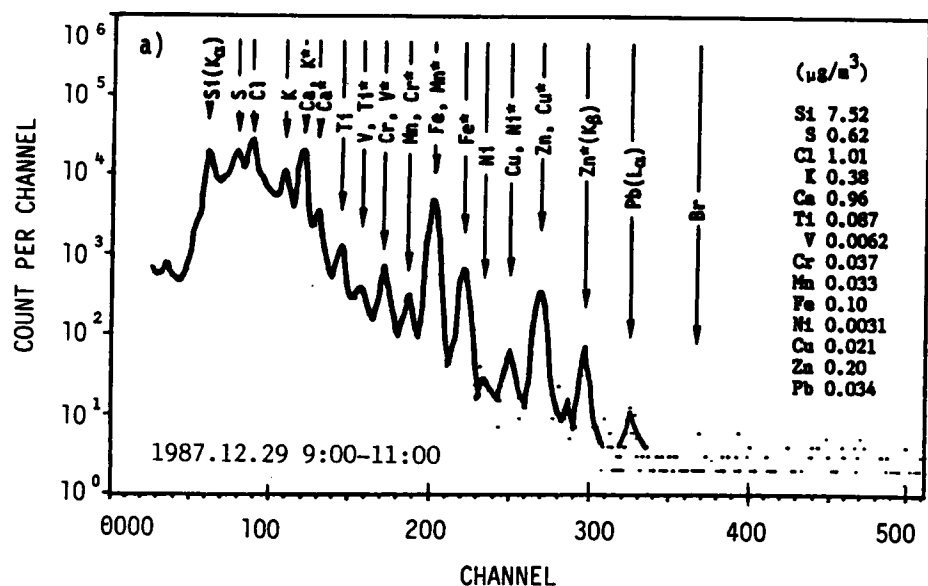


Fig.7.1 PIXE spectra and analytical results of atmospheric aerosols sampled during a heavy smog episode in December 1987.

a) Coarse Particles

b) Fine particles.

Table 7.1 Average elemental concentrations in atmospheric aerosols
(unit: ng/m³)

	Coarse particles (8 µm nuclepore filter)				Fine particles (0.4 µm nuclepore filter)			
	Heavy-smog Dec.		Kosa April		Heavy-smog Dec.		Kosa April	
	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD	Ave	SD
Si	5520	2140	16700	14500	0.6	0.8	5170	7120
Ca	726	307	2130	1730	2.6	36.4	327	367
Ti	67.3	27.1	194	160	11.6	7.2	52.3	66.0
Cl	605	293	966	654	161	221	32.2	110
Cr	5.9	10.6	13.5	10.1	1.9	3.5	1.3	3.1
Fe	874	300	1980	1620	285	77.3	543	580
Mn	29.6	13.1	56.4	47.2	26	10.5	19.9	13.3
Ni	3.7	2.4	0.9	2.2	5	2.4	2.9	1.5
Zn	97.8	43.0	56.4	34.8	156	62.3	59.3	17.1
Cu	16.1	8.4	15.1	7.4	25.9	22.0	7.9	5.0
K	282	81.3	937	758	463	145	358	332
V	3.7	2.6	6.1	4.8	8.6	4.3	5.1	1.6
Br	4.7	11.2			14.7	10.8	6.8	10.1
S	474	126	595	375	1670	244	1040	391
Pb	34.7	21.4	9.1	11.8	136	67.4	37.2	13.5

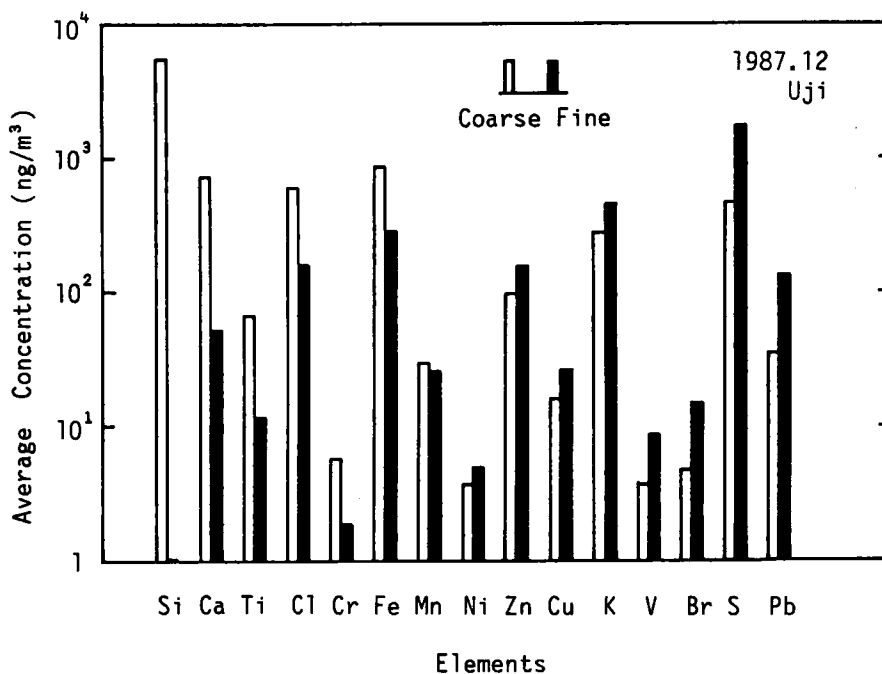


Fig.7.2 Average elemental concentrations of atmospheric aerosols sampled during highly polluted days in December 1987.

中の1987.12.26~12.29の間、京都大学原子エネルギー研究所(京都府宇治市五ヶ庄)で大気エアロゾルを連続サンプリングした。

サンプリング期間中は、宇治地区でも風が弱く大気が安定な日が続き、汚染物質が滞留して高濃度が続いた。ピエゾバランス粉じん計による2分間平均の浮遊粒子状物質 SPM 濃度は $100\sim340\mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度を示した。当期間中に合計 42 試料を得、P I X E 分析を行った。Figs.7.1 a) b) は一例として、1987.12.29. 9:00-11:00時にサンプリングした試料のP I X Eスペクトルおよびその解析結果を粗大、微小粒子別に示したものである。前述したように、大気エアロゾル粒子のP I X Eスペクトルは、各元素に特有なエネルギーを持つ多数のピークが見られる。期間中に得られた 42 試料に対する元素別平均濃度を Fig.7.2 に示した。また、Table 7.1 には元素別平均濃度と標準偏差を他の気象条件下における分析結果と共に示した。

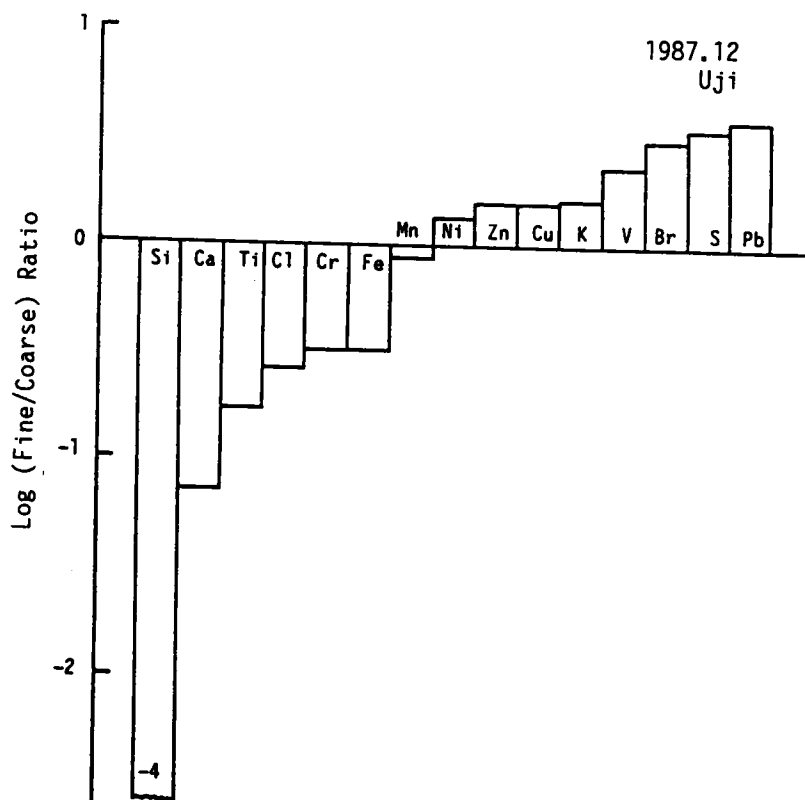


Fig.7.3 Average Fine/Coarse ratios of each element in atmospheric aerosols during highly polluted days in December 1987.

元素別には、Si などの土壌起源粒子と共に、微小粒子中の主として人為的発生源に由来する S, Zn, Pb, Br, Cu などの元素が平常値より高い値となっている。Fig.7.3 は、各元素濃度の粗大粒子に対する微小粒子の比(Pine/Coarse Ratio)を表わしたものである。Si, Ca, Ti, Cl などは粗大粒子中に、一方、Pb, S, Br などは微小粒子中に多いことがわかる。これらの結果は Fig.2.4 で示した、粗大粒子と微小粒子別の一般的成分組成データとよく一致するものである。

Fig.7.4 は、12月26～29日の間における、粗大粒子中の Si, Cl, Ca, S 4 元素と微小粒子中の Pb, Zn, V, S 4 元素について、濃度の時間的変動を示したものである。いずれの元素も午前と夕方にピークをもつ傾向を示している。一般的に、大気エアロゾル粒子の日変動は、人間の活動の開始とともに濃度が上昇しはじめ、日中には一時濃度が下がり、夕方に再び上昇する傾向があり、宇治地区において

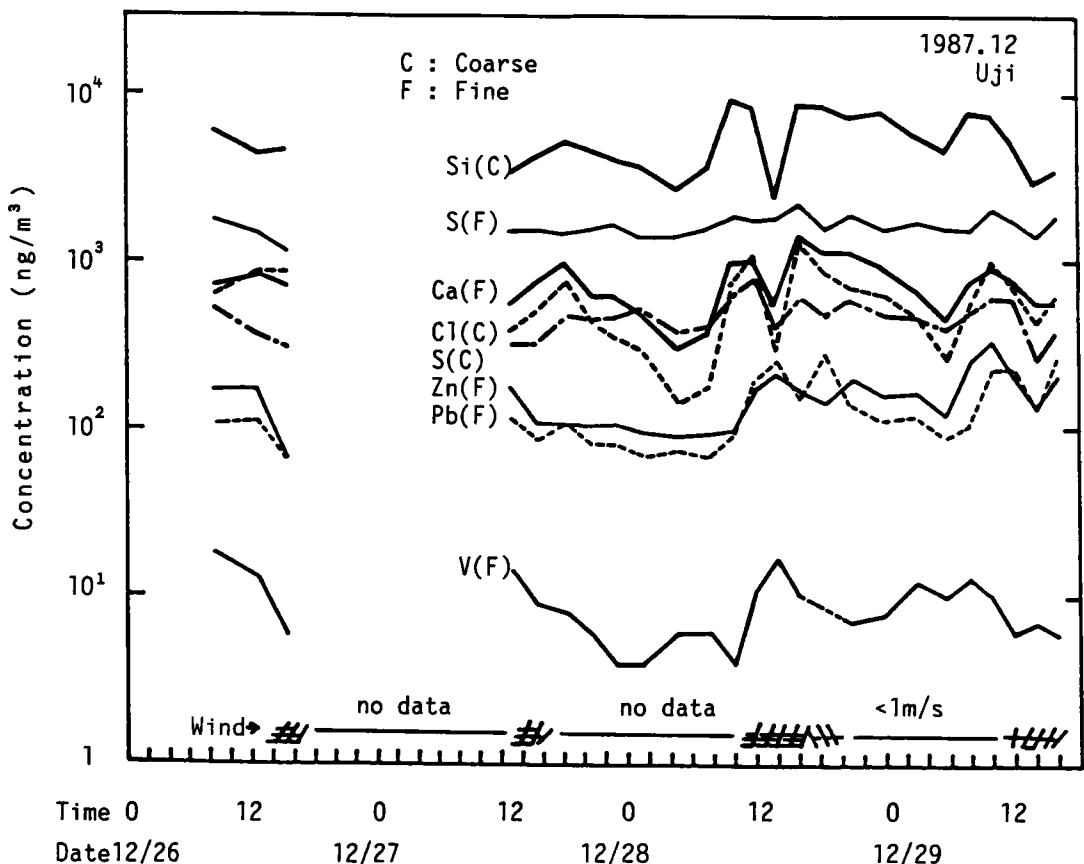


Fig.7.4 Time variation of elemental concentrations in atmospheric aerosols during highly polluted days in December 1987.

も同様な濃度変動が見られた。12月29日には冬期測定期間中もつとも視界が悪く、午前9時のSPM値はピエゾバランス粉じん計により $330 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を記録した。なお、元素別濃度値も粗大粒子、微小粒子に関わらず午前9時～11時間に高い値を示すことがわかる。

7.3.2 発生源寄与率の推定

1) 寄与率推定条件

冬期高濃度時の元素分析結果を基に、CMB法を用い発生源寄与度を推定した。計算に用いた環境濃度データは、試料中分析濃度値の有無により 1987.12.28 19時～12.29 17時までの連続9サンプルに対するものを解析対象として選んだ。発生源種としては第5章と同様に5発生源（土壌、廃棄物焼却場、海塩、石油燃焼、鉄鋼工業）を仮定した。

解析に用いる元素、すなわち各発生源種の指標元素としては、5.1節のCMB法解析ではAl, Sc, Na, Fe, K, Mn, V, Znの8元素を用いたが、ここではCa, Cl, Fe, K, Mn, Ti, V, Znの8元素を選んだ。この8元素についての発生源プロファイル⁹⁾をTable 7.2に示した。

なお、解析に使用した元素が異なるのは、5.1節で用いた土壌発生源の指標元素Al, Sc及び海塩発生源の指標元素Naについては、PIXE分析での分析感度が低く、測定精度に問題があることから、ここでは土壌発生源にCa, Tiを、海塩発生源にClをそれぞれ用いたためである。なお、これらの指標元素の変更による解析結果への影響を、解析に先立ち検討した。その結果、海塩発生源以外の寄与推定にはほとんど影響がないことが確認された。海塩発生源については、

Table 7.2 Source profile for CMB calculation under the various meteorological conditions

(unit : g/g-SPM)

	Soil	Refuse	Marine	Oil	Iron
Ca	1.60E-2	1.10E-2	1.20E-2	8.50E-4	4.50E-2
Cl	2.30E-4	2.70E-1	5.50E-1	9.20E-4	3.40E-2
Fe	9.53E-2	6.10E-3	2.90E-7	4.60E-3	1.57E-1
K	1.50E-2	2.00E-1	1.10E-2	8.50E-4	1.30E-2
Mn	1.71E-3	3.30E-4	5.80E-8	1.20E-4	2.20E-2
Ti	4.20E-3	9.00E-4	2.90E-8	7.40E-4	1.00E-3
V	6.10E-5	2.70E-5	5.80E-8	9.20E-3	1.30E-4
Zn	2.83E-3	2.60E-2	2.90E-8	4.00E-4	5.20E-2

1.60E-2 Means 1.60×10^{-2}

指標元素として Cl を用いた場合、Na を用いた場合に比べ、推定寄与率は若干小さくなることが明かとなった。したがって、以下の海塩発生源の寄与評価においては、これらの条件をも加味して考察する。

2) 寄与率推定結果

各発生源種に対するこの期間の平均寄与率を、粗大、微小粒子粒子別に絶対濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)として Fig.7.5 に示した。土壌発生源の平均寄与率は、粗大粒子が $10.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $0.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、土壌発生源の寄与は大部分が粗大粒子によるものであることが裏付けられた。

廃棄物焼却場の平均寄与率は、粗大粒子で $0.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子で $2.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、微小粒子については5発生源中もっとも高い寄与率を示した。廃棄物焼却場では Zn, Cd, Sb などの微小粒子の排出が一般に多いことが報告されている¹⁸⁾ が、それらは燃焼により2次的に生成した微小粒子が大きく寄与しているものと推測される。

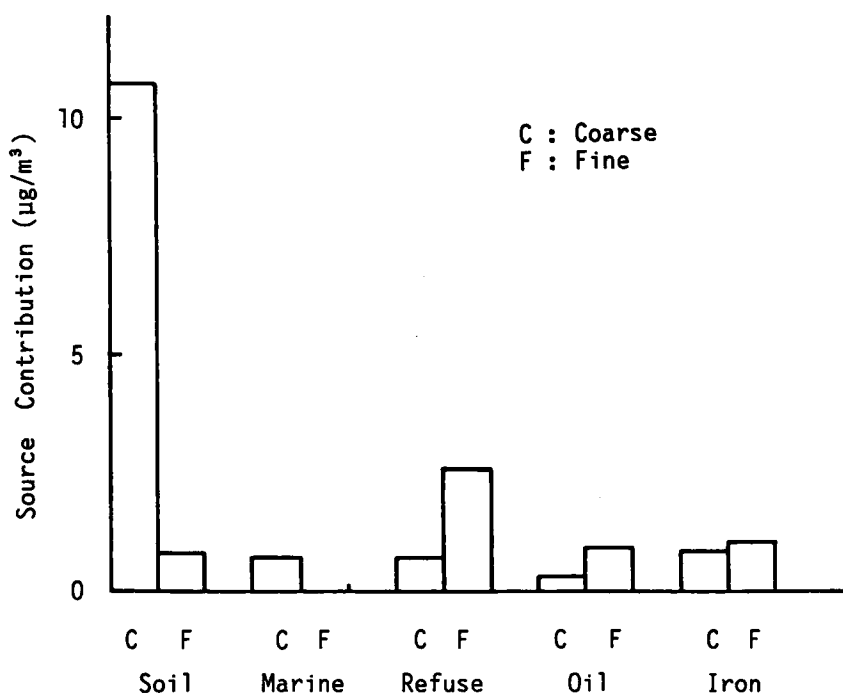


Fig.7.5 Source contribution during highly polluted days in December 1987.

海塩発生源の平均寄与率は、粗大粒子が $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $\sim 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。海塩発生源の指標元素は、一般に Na を用いることが多いが、PIXE 分析では Na を定量することができなかつたため、Cl を指標元素として用いた。発生源プロファイルにも見られるように、Cl は海塩粒子の主要成分ではあるが、廃棄物焼却粒子中にもかなり量の Cl が存在することから、廃棄物焼却場の寄与率の影響を若干受けるものと考えられる。

石油燃焼発生源の平均寄与率は、粗大粒子で $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子で $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と廃棄物焼却場発生源と同様に微小粒子の寄与が大きい。V を指標元素として用いた石油燃焼発生源では、 $1 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子の排出が多く、その大部分がボイラーなどの燃焼を中心とした発生源によるものと推測される。

鉄鋼工業発生源の推定平均寄与率は、粗大粒子が $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

各発生源種の 1987.12.28日 19時～12.29日 17時の間における寄与率の時間的変動を Fig.7.6 に示した。この間における、粗大粒子、微小粒子に対する各発生源種の寄与率は、土壌発生源が（粗大粒子 $4.5 \sim 16.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；微小粒子 $0 \sim 1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、海塩発生源が（ $0.1 \sim 1.3$ ； $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、廃棄物焼却場が（ $0.6 \sim 1.0$ ； $2.1 \sim 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、石油燃焼が（ $0 \sim 1.0$ ； $0.6 \sim 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、鉄鋼工業が（ $0.3 \sim 2.2$ ； $0.4 \sim 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）の範囲にあった。

仮定した5発生源種の平均寄与率の総計は、粗大粒子が $13.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、両者の和は $18.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。第 7.2.1 項のサンプリング法で述べたように、フィルター上に捕集された粒子の総質量を、秤量により求めることは精度的に問題があり、したがって捕集量から大気中の粒子状物質濃度を推定することはできなかったが、同時に測定したピエゾバランス粉じん計によれば、当該期間中の浮遊粒子状物質濃度は $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えていたことから、5発生源の相対寄与率は 20% 以下となり、粒子状物質の大部分は同定できない結果となった。未同定部分の主要発生源としては、2次粒子や炭素成分に係る発生源が考えられる。2次粒子や炭素成分発生源の寄与は、第5章(5.1.2)で述べた大阪府域の発生源解析結果にも見られたように、かなりの部分を占めることから、発生源解析を行なうにあたっては、これらの発生源解析を同時に行なうことができるような測定体制を確立することが重要となろう。

一方、CMB法による発生源推定結果にも、用いた発生源プロファイルと実際のプロファイルとの違いや測定データの誤差などに伴う解析誤差が内在する。解析に用いない元素の濃度を利用するなどによる解析結果のチェック法を確立する必要がある。

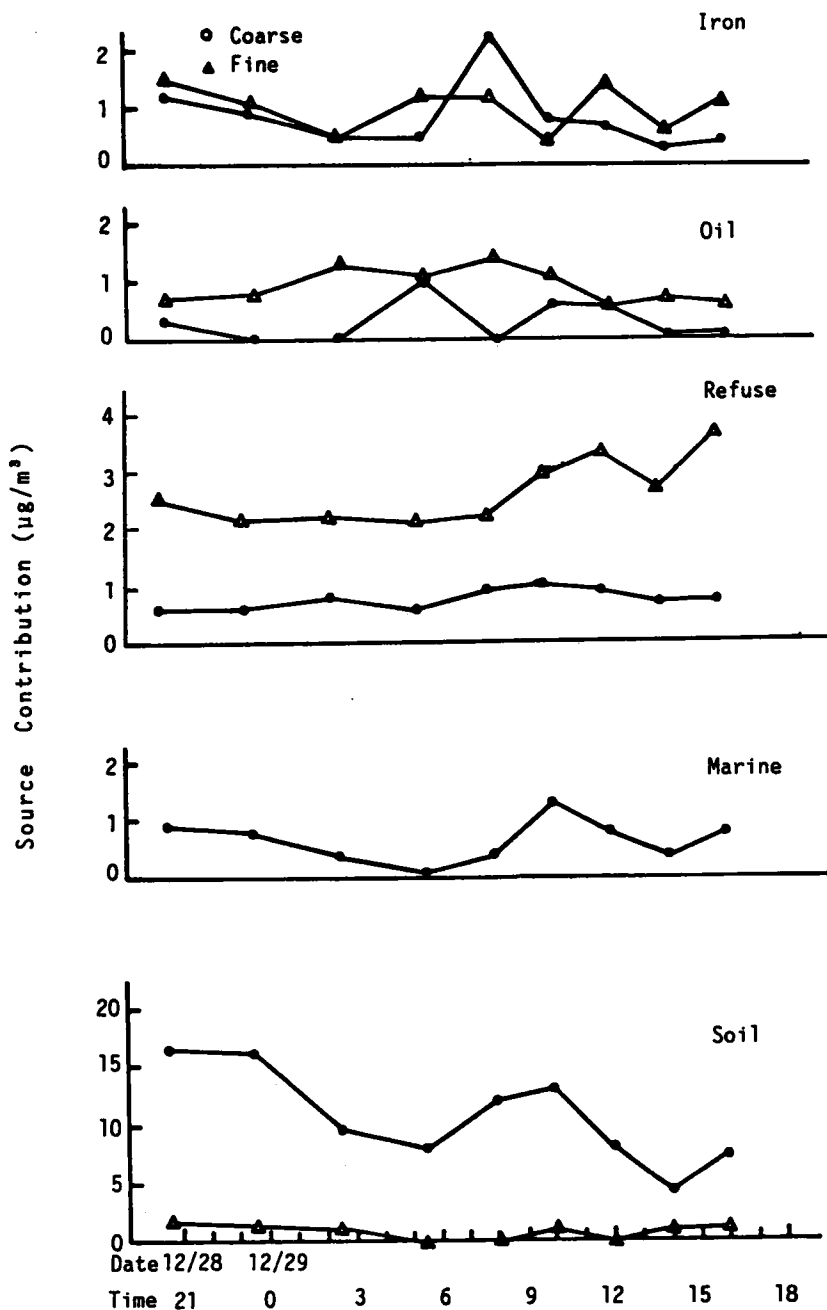


Fig.7.6 Time variation of source contribution during highly polluted days in December 1987.

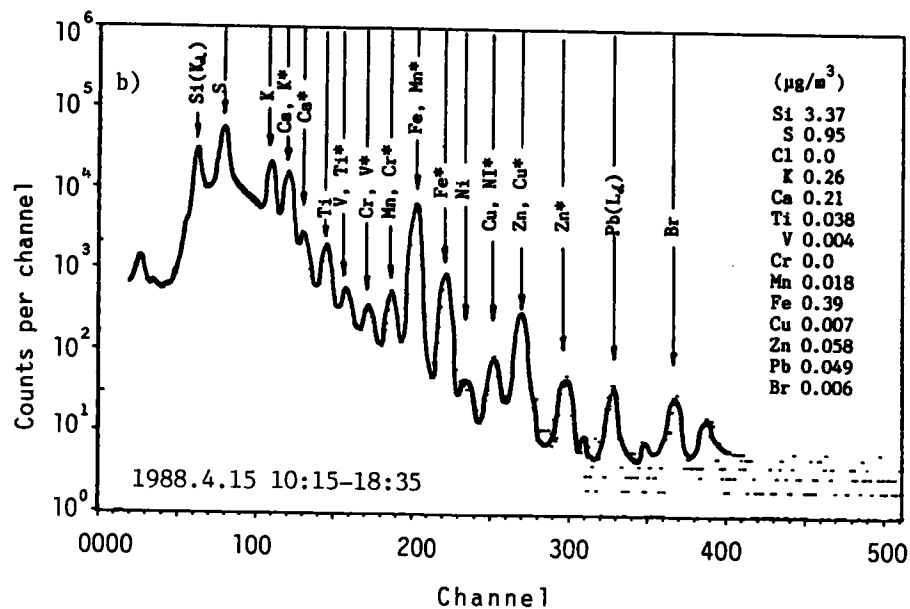
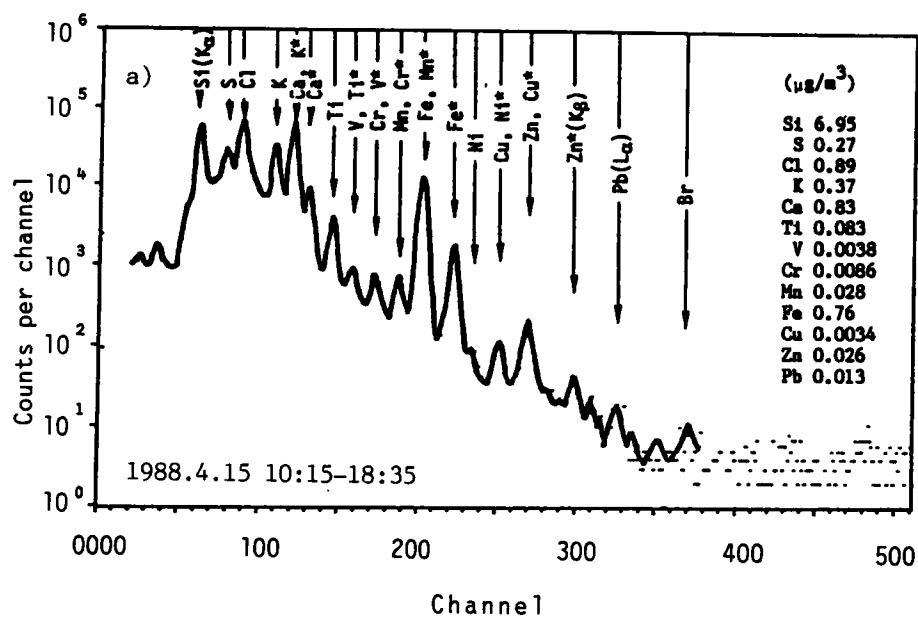


Fig.7.7 PIXE spectra and analytical results of atmospheric aerosols sampled during Kosa period.
a) Coarse particles b) Fine particles

7.4 宇治市における黄砂と発生源寄与率の推定

大気エアロゾル粒子濃度の季節的変動を見ると、日本では4～5月の春期にピークをもつ。これは、第3、第4章で述べたリセプターモデルによる解析結果にもみられたように黄砂や春の嵐によるものである。ここでは、黄砂時の大気エアロゾル粒子について、PIXE法により元素分析を行い、その分析結果をもとにCMB法により発生源種別寄与推定を行った。

7.4.1 黄砂時の大気エアロゾル粒子の元素組成

黄砂期間中の大気エアロゾル粒子の元素組成を調べるため、1988年4～5月に観測された黄砂時に大気エアロゾル粒子をサンプリングした。関西地区においては1988年4月には例年になく顕著な黄砂現象が数日間にわたり観測された。

Figs.7.7 a),b)は黄砂期間中の1988.4.15 10:15～18:35時に捕集した大気エ

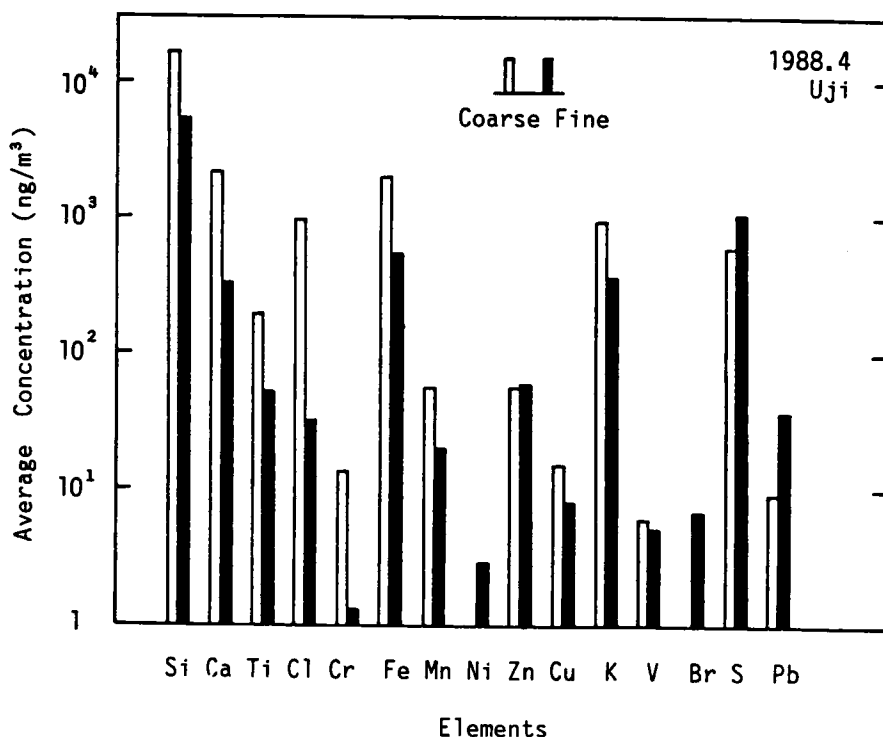


Fig.7.8 Average elemental concentrations of atmospheric aerosols sampled during Kosa period.

アロゾル粒子のPIXEスペクトルとその解析結果を粗大、微小粒子別に示したものである。黄砂時の大気エアロゾル粒子のPIXEスペクトルは Fig.7.1の冬期高濃度時のスペクトルに比べて、粗大粒子中の Si, Cl, Ca などが高い濃度を示した。Fig.7.8 は、黄砂時に捕集した大気エアロゾル粒子の元素別平均濃度を表わしたものである。全元素とも非常に高い濃度を示し、特に粗大粒子中の Si, Ca, Cl 等の元素濃度が高い値を示している。

各元素について微小粒子濃度と粗大粒子濃度との比(Fine/Coarse Ratio) を求めると Fig.7.9 のようになる。Fig.7.3 に示した12月の冬期高濃度期のもものと比較すると、土壌起源性の Si, Ca などは冬期には粗大粒子の割合が圧倒的に大きかったのに対し、黄砂時にはその割合は小さくなり、微小粒子中にも Si, Ca などがかなり存在することがわかる。一方、人為起源性の Pb, S などは冬期高濃度時においても黄砂時においても、微小粒子中の割合が大きく、またその比に大きな変化はなかった。一方、Cu, K, V など一部の元素には、冬期に微小粒子の割合が大きかったのに対し、黄砂時に粗大粒子の割合が大きくなるといった傾向を示した。この原因は明かでないが、その一因として輸送過程における物理的変質を考えることができる。また、Cu, K, V は Si, Ca, Fe などの土壌系成分元素との相関が高いことから、冬期高濃度時とは異なりその起源が黄砂と関係していることも考えられる。

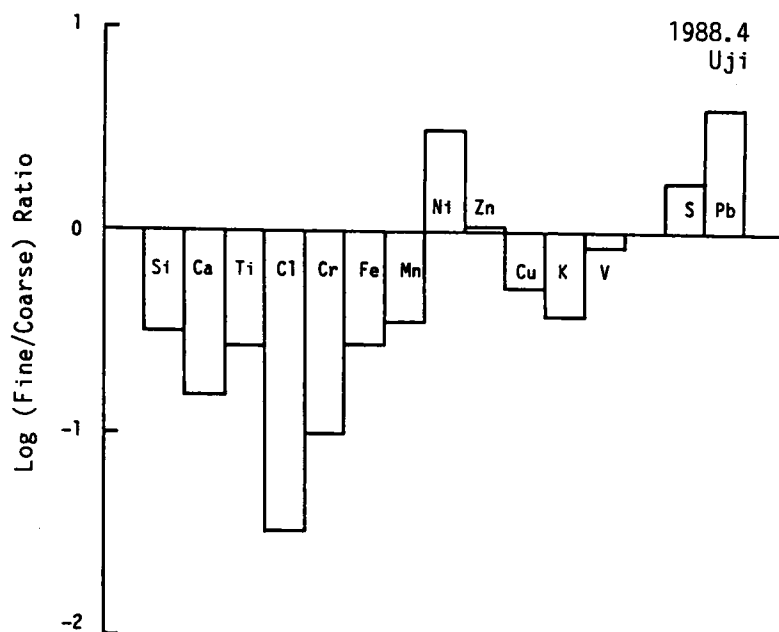


Fig.7.9 Average Fine/Coarse ratios of each element in atmospheric aerosols during Kosa period.

Fig.7.10 は、黄砂時における粗大粒子中の Si, Ca, Cl, S 濃度と微小粒子中の Zn, Pb, V, S 濃度の時間的変化を示したものである。4月14日と4月23日には、宇治市でも顕著な黄砂を観測しており、各元素のピーク値の時刻と黄砂の出現時間とがよく一致している。粗大粒子中の S は Si, Ca などの土壌系元素とほぼ同様な変動を示し、これらの元素間には高い相関があるものと推測される。黄砂時における粗大粒子中の元素間の相関係数を Table 7.3 に示す。土壌起源の Si, Ca, Ti, Fe などの元素間には 0.88 以上の高い相関が見られる。また、粗大粒子中の S-Ca, S-Ti 間の相関係数は、それぞれ 0.92, 0.79 で高い相関を持つことが確認された。なお、冬期高濃度時における粗大粒子中の S と Si, Ca, Ti, Fe など土壌起源元素間の相関係数は、0.5 前後であった。したがって、黄砂の粗大粒子中の S は、初期より黄砂粒子中に含まれる S 成分か、または大陸からの輸送過程中にこ黄砂粒子に付着した S 成分と考えられる。

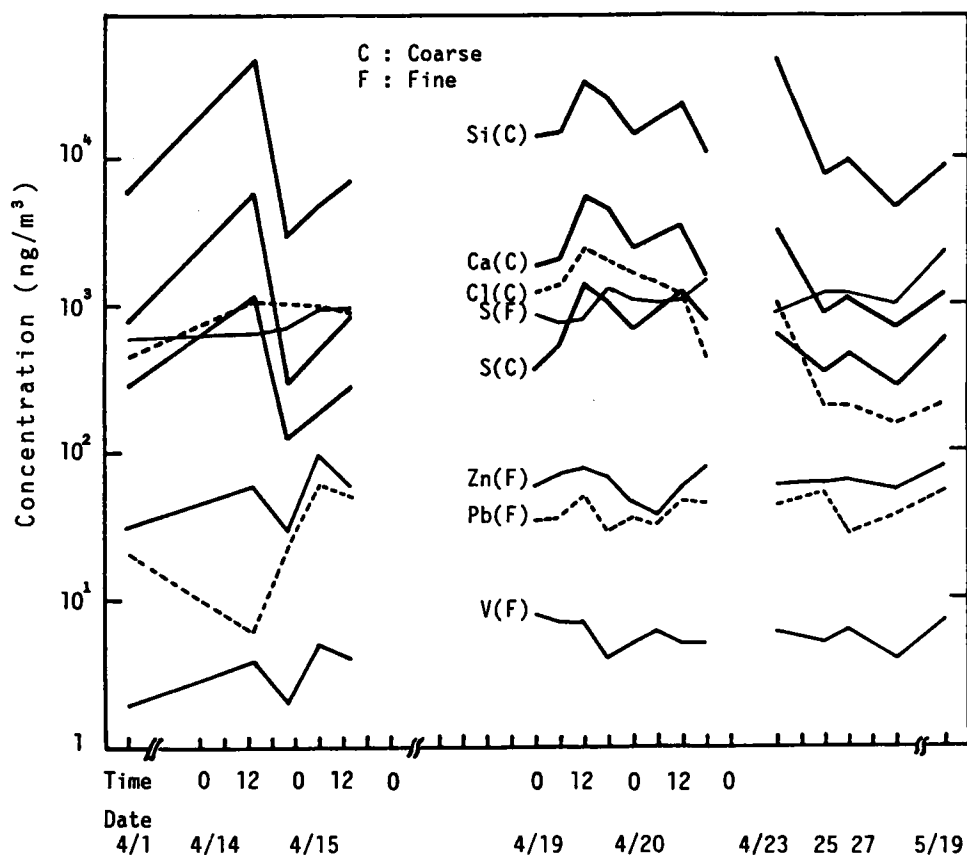


Fig.7.10 Time variation of elemental concentrations in atmospheric aerosols during Kosa period.

Table 7.3 Correlation coefficients matrix of each element during Kosa period

	Ca	Cl	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	Pb	S	Si	Ti	V	Zn
Ca	1.00													
Cl	.68	1.00												
Cr	.61		1.00											
Cu	.70		.74	1.00										
Fe	.90	.49	.81	.88	1.00									
K	.89	.54	.81	.82	.99	1.00								
Mn	.69		.87	.81	.92	.94	1.00							
Ni								1.00						
Pb									1.00					
S	.92	.59	.47	.51	.75	.76	.55			1.00				
Si	.88	.47	.82	.87	.99	.99	.93			.72	1.00			
Ti	.92	.52	.79	.83	.99	.99	.90			.79	.99	1.00		
V	.81	.45	.60	.70	.81	.79	.68			.78	.80	.84	1.00	
Zn	.53	.55	.37		.39	.39				.44	.36	.40		1.00

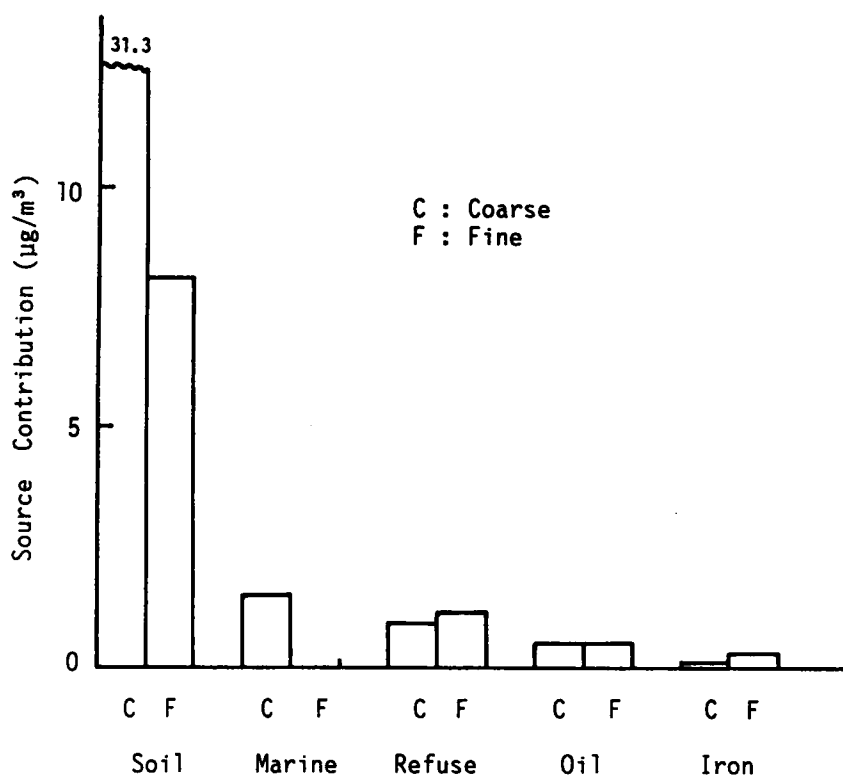


Fig.7.11 Average source contribution during Kosa period.

7.4.2 黄砂時の発生源寄与率の推定

1) 発生源寄与率の推定結果

黄砂時にサンプリングした大気エアロゾル粒子の元素分析結果を基に、CMB法によりその発生源種別寄与率を推定した。黄砂は中国大陸のタクラマカン砂漠など多数の砂漠地域を発生源とし、そこから舞い上がった土壌粒子が輸送されてきたものであり¹¹⁾、地球的規模の輸送現象^{12,13)}として最近注目を集めている。

Fig.7.11 は 1988.4.1~5.19 の間にサンプリングされた試料中、目視により黄砂と判定された時間帯の 16 試料について、CMB法により求めた各発生源種の平均寄与率を示したものである。

予想される様に、土壌発生源の 16 試料についての平均寄与率は、粗大粒子が $31.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、冬期高濃度時の各 $10.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に比べ、極めて高い寄与を示した。しかし、土壌発生源を除く他の発生源の寄与率は、Fig.7.5 に示した冬期高濃度時と大きな差はなかった。各発生源種の粗大粒子、微小粒子別の寄与率は以下の通りであった。廃棄物焼却場（粗大粒子 $0.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；微小粒子 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、海塩発生源（ $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ； $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、石油燃焼（ $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ； $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、鉄鋼工業発生源は全発生源に占める寄与は小さく、粗大粒子側で $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と、微小粒子側では $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ になっている。

目視により黄砂と判定した 3 期間（16 試料）中における、各発生源種の推定寄与率の時間変動を Fig.7.12 に示した。最も顕著な黄砂が観測された 4 月 14 日と 4 月 23 日における、粗大粒子と微小粒子の土壌発生源寄与率は、4 月 14 日のピーク時が各 94.3, $8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、また 4 月 23 日のピーク時が 92.3, $47.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。4 月 14 日、4 月 20 日と 4 月 23 日の各ピーク時における各発生源種の寄与率を Fig.7.13 a)-c) に示した。粗大粒子と微小粒子の土壌発生源寄与を合計し、重量濃度に対し換算した相対寄与率は、4 月 14 日が 32%、4 月 20 日が 38%、4 月 23 日が 45%であった。

なお、土壌発生源以外の発生源種についてみると、12 月の高濃度汚染時に比べ、海塩発生源の寄与率は高く、一方、廃棄物焼却場、石油燃焼、鉄鋼工業の寄与は低く推定されている。また仮定した 5 発生源の総寄与率は、粗大粒子が $34.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、試料の重量濃度に対する相対寄与率は粗大粒子が 32%、微小粒子が 36% で、未同定部分は 2/3 程度に及ぶ。未同定部分には 2 次粒子や炭素成分粒子が含まれるが、それらが残りの $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に達するとは考えられず、また極めて顕著な黄砂現象であったことから、土壌発生源の寄与が過小に評価されたのではないかと推測される。土壌発生源が過小に評価される場合、その原因としては、発生源プロファイルの不適切さ、PIXE 分析における

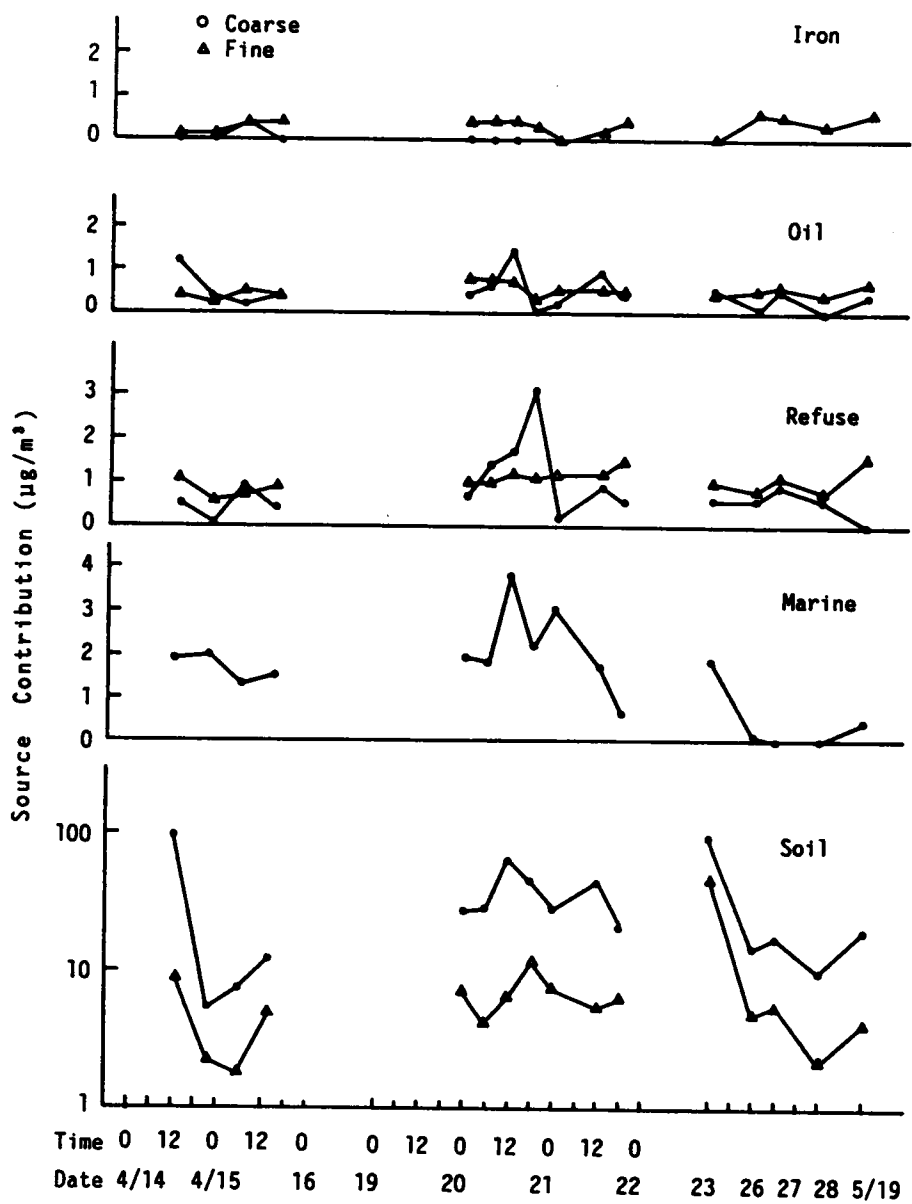


Fig.7.12 Time variation of source contribution during Kosa period.

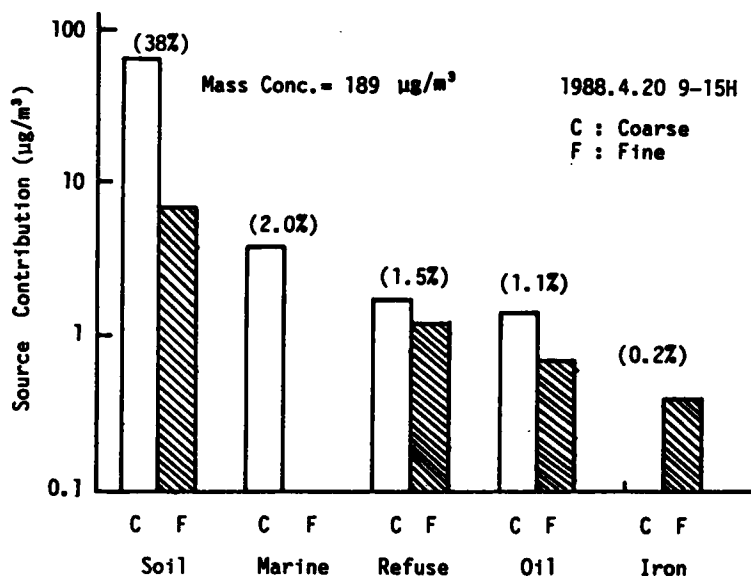


Fig.7.13 a) Source contribution at Uji during Kosa period (1988.4.14)

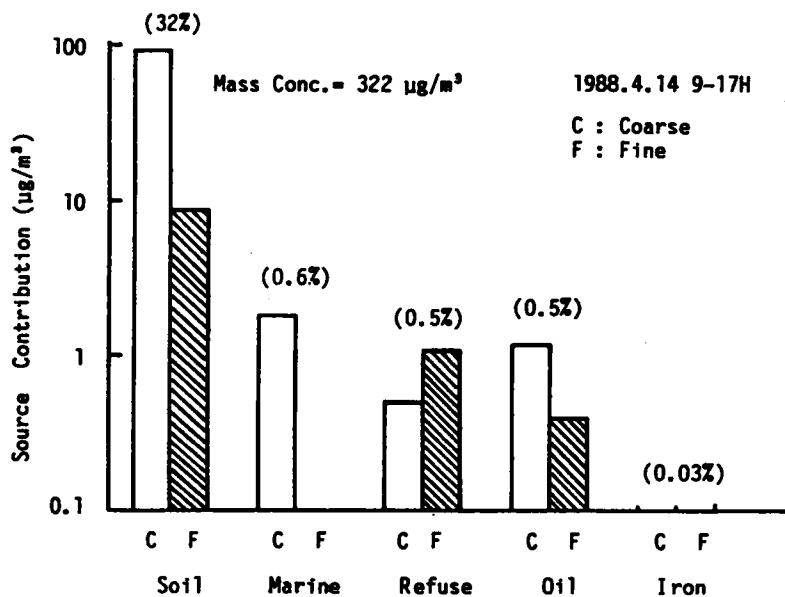


Fig.7.13 b) Source contribution at Uji during Kosa period (1988.4.20)

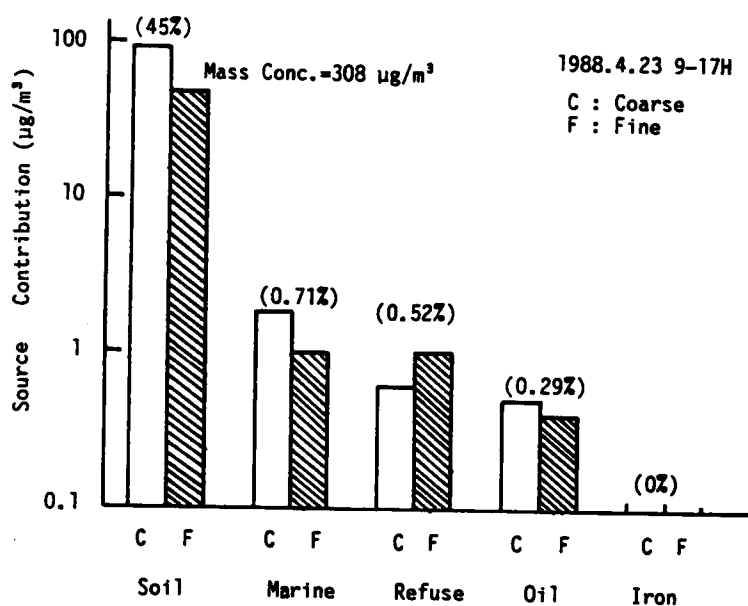


Fig.7.13 c) Source contribution at Uji during Kosa period (1988.4.23)

分析誤差などが考えられる。特に黄砂粒子の発生源プロファイルについては、その情報が乏しいため、ここでは大阪の土壌についての測定値を流用したことにより、解析結果の信頼性に問題が内在していることは否めない。今後、発生源情報を整理・拡充する必要があるだろう。

2) 黄砂成分中の元素濃度の比較

黄砂の起源を検討するために、Fe を基準元素として、他の土壌起源性元素との濃度比を比較した。Table 7.4 は、各種試料中の Fe に対する Si, K, Ca, Ti

Table 7.4 Elemental ratios of particles sampled at Mauna Loa, Beijing, Uji and the ratio of crustal mean

	Mauna Loa (Hawaii)		Beijing	Crustal mean	Uji Kosa period	
	Dust period	Non-dust period				
Size	3.0-5.0 μm		2.0-4.0 μm		Coarse	Fine
Si/Fe	3.4	5.0	3.5	5.3	8.43	9.52
K/Fe	0.56	0.78	0.32	0.53	0.47	0.66
Ca/Fe	1.22	1.14	0.8	0.84	1.08	0.60
Ti/Fe	0.09	0.39	0.06	0.088	0.098	0.096

の濃度比を示したものである。すなわち、ハワイ Mauna Loa¹⁴⁾、北京¹⁵⁾、宇治は大気エアロゾル粒子中の成分比を、また岩石¹⁶⁾ は岩石中の平均的な成分比を表わしたものである。宇治市における Si/Fe 比は、粗大粒子が 8.43、微小粒子が 9.52 で他の地域より高い値となっている。また、宇治市における K/Fe, Ca/Fe, Ti/Fe 比の、粗大粒子と微小粒子についての平均値は、岩石の平均的成分比に近い値となった。Si/Fe 比を除き、K/Fe, Ca/Fe, Ti/Fe 比はいずれも、北京、宇治、岩石で同程度の値であった。

Fig.7.14 a),b)は、田中ら¹⁷⁾が測定した Takla Makan 砂漠の砂や長野、兵庫県の土壌中の Si, Al, Ca, Fe 濃度、さらに岡山、新潟県での黄砂、平常期間中における大気エアロゾル中の Si, Al, Ca, Fe 濃度を、それぞれ示したものである。Takla Makan 砂漠の Furykichi, Niya における砂中には、日本の土壌に比べ Si, Ca の含有量が多いことがわかる。Si/Fe 比は Furykichiで 23.3、Niya

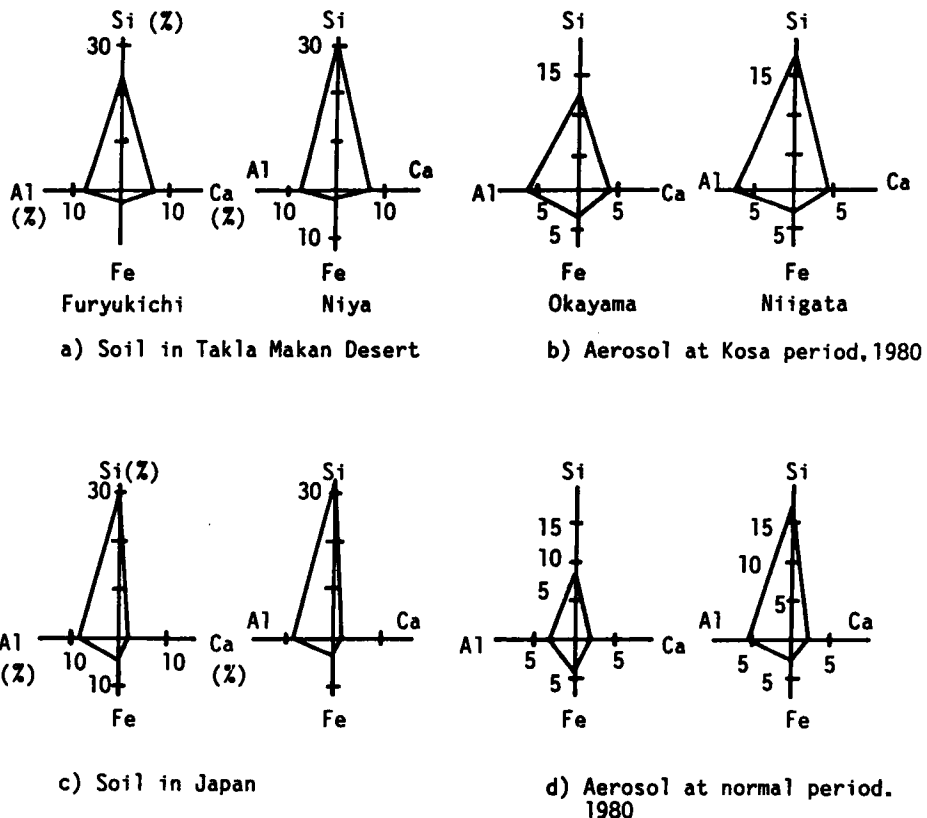


Fig.7.14 Elemental concentrations of Si, Al, Fe and Ca at several areas.

で 30.0 であり、宇治市における 8.43(粗大粒子)、9.52(微小粒子) に比べ、高い値となっている。また、Ca/Fe比も宇治市の 1.1 に対し、Furykichi で 4.0、Niyaで 4.2 で、宇治市より4 倍程度高い値となっている。

一方、日本における土壌中の Ca の含有量は、Fig.7.14 b) に見られるように、長野で 0.96%、兵庫で 0.49%と、砂漠の砂中の Ca 含有量に比べ1 桁程度小さい値である。宇治市においても黄砂期間中には、Ca の含有比が平常時より大きくなる傾向が見られた。

田中ら¹⁷⁾ はまた、土壌中の S 含有量についても報告しており、黄砂期間中に粗大粒子中の S 成分濃度が増加したことを確認した。大陸の砂漠地域では、石灰化作用により土壌中の CaCO_3 含有率は 3~16 %に、特に石灰化が進んだ Brown desert soil や Gray desert soil 中では、 CaSO_4 をそれぞれ 14.2%、10.3% 含んでおり、地殻中の硫黄含有量 260ppm と比べてかなり高いことを報告している。

また石坂ら¹⁸⁾ は、1979年に名古屋でサンプリングした黄砂中には、 CaSO_4 が $3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 含まれ、平常時より高い硫黄濃度を記録したことを報告している。

本研究でも、1988年4月にサンプリングした黄砂粒子、特に粗大粒子中で高濃度の S を確認した。Table 7.3 に示したように、粗大粒子中の S は Ca との相関が高く、上記報告と同様な結果を示した。

以上宇治市においても、① 黄砂期間中に Si, Ca など主として土壌起源の元素濃度が著しく増加した、② 粗大粒子中で S 濃度が、平常時より高くなった、などの分析結果より、4 月高濃度時の土壌性粒子は、中国大陸を起源とした黄砂粒子であるものと判断した。

7.5 大阪市における大気エアロゾル測定と発生源寄与率の推定

大阪市における大気エアロゾルの性状及び発生源解析を目的として、エアロゾルをサンプリング・分析し、CMB法による発生源解析を行なった。

7.5.1 大気エアロゾルの元素組成

1) サンプリング

大阪市における大気エアロゾルの性状や発生源寄与、及びその時間的変化を調べることを目的として、大阪市北区で、1987.12.11~12.12、12.17~12.18、12.20~12.22 日の3 期間に大気エアロゾルをサンプリングした。サンプリングは、

欄大阪環境保全（大阪市北区神山町）ビルの4階屋上と、ビルの玄関脇路上の2ヶ所で同時に行なった。前述したように、12月は高濃度の出現日が他の季節に比べて多く、当サンプリング地点での浮遊粒子状物質SPMの連続測定からは、SPM濃度が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える日が出現すると、3～4日間連続する傾向がみられた。

本測定では、冬期の高濃度時に短時間連続サンプリングを行い、高濃度時における大気エアロゾルの化学性状変化、ならびに発生源寄与特性（変化）を調べることを目的としサンプリング日を設定した。高濃度の出現予測は、SPM値の変動と気象予報を基に決定したが、サンプリング期間中、気象条件が激しく変動し、SPM値の変化も大きかったため、高濃度連続サンプリングは実現し得なかった。例えば12月11日、同22日は、測定開始時にはβ線吸収法によるSPM値が $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていたが、その数時間後には風が吹き出し、SPM値は $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下に減少した。したがって、初期の目的にはそぐわないが、以下平常時における大気エアロゾルの性状変化及び発生源寄与特性という観点から考察した。

なお、大気エアロゾルのサンプリング方法は、7.1.1で述べたと同様に、ニュークリポアフィルターによる2段捕集法により、粗大粒子、微小粒子別にサンプリングした。

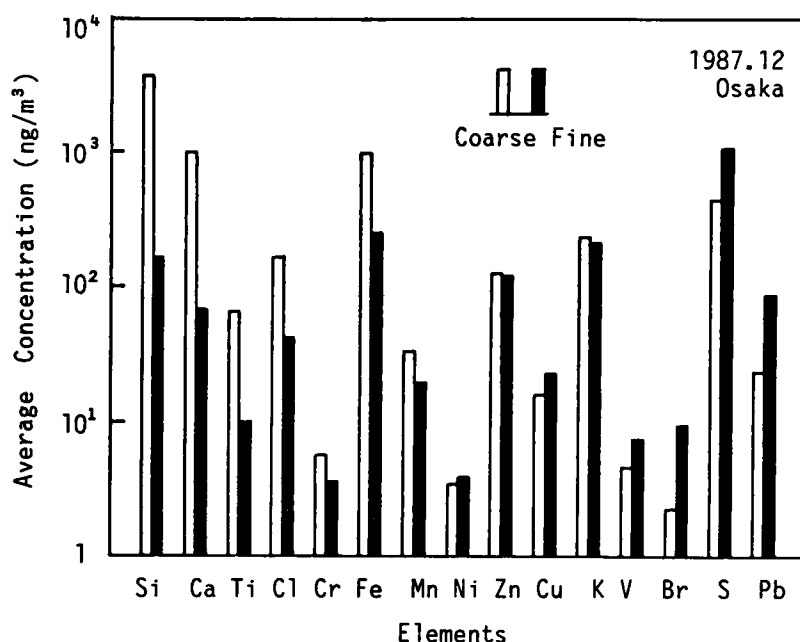


Fig.7.15 Average elemental concentrations of atmospheric aerosols sampled at Osaka during December 1987.

2) 元素分析結果

前記3期間中にサンプリングした24試料についての元素別平均濃度を、粗大粒子、微小粒子別に Fig.7.15 に示した。金属成分の平均濃度は、前述した宇治市における測定値と同程度の値であった。ただし、粗大粒子中の Ca, Cl, V や微小粒子中の主として人為的発生源に由来する Br, Zn, V, Pb などが宇治より若干高い値を示した。また、粗大粒子中の Cl 濃度は、測定地点が海に近いことからのも高くなる傾向が見られた。

Fig. 7.16 は Fig.7.15 に示した元素別平均濃度より、粗大粒子に対する微小粒子の濃度比 (Fine/Coarse Ratio) を求めたもので、主として自然起源の Si, Ca, Ti などの元素は、Fine/Coarse Ratio > 1 で粗大粒子側に、一方、人為起源の Pb, S, Br, V などの元素は、Fine/Coarse Ratio < 1 で微小粒子側に偏在しており、一般的傾向とよく一致した傾向が得られた。Zn, Cu, K の Fine/Coarse Ratio は、Fig.7.3, Fig.7.9 に見られたように、宇治市においては黄砂時と冬期高濃度時で大きく異なったが、ここでの分析結果は、予想されたように冬期高濃度時と同じ結果であった。

各サンプリング期間における金属元素濃度及び同時に測定した β 線吸収法によ

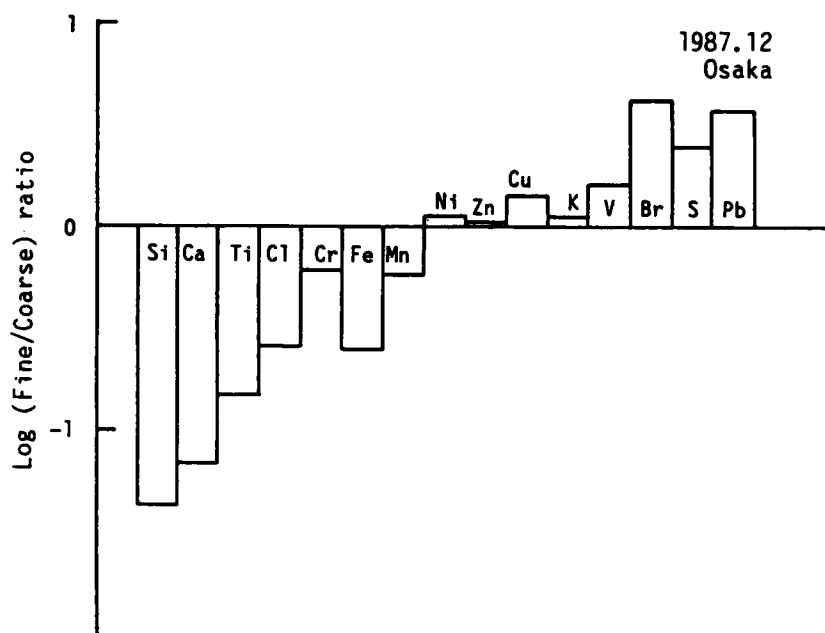


Fig.7.16 Average Fine/Coarse ratios of each element in atmospheric aerosols at Osaka during December 1987.

るSPM濃度（1時間平均）の時間的変動を Fig.7.17 に示した。12月11日の測定開始後数時間は、SPM濃度は $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の高濃度が続き、北風が吹き始めた16時頃から17時にかけて約 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3 \rightarrow 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ へと、約1オーダー近い濃度減少がみられた。粗大粒子中のClを除く各元素についてもSPMと同様な濃度変動が見られ、またその際目視による視界も急速によくなった。第2サンプリング期間についてもClを除き、また第3サンプリング期間についてはClも含め、粗大粒子、微小粒子中の各元素濃度は、SPM濃度とほぼ似た様な濃度変動を示して

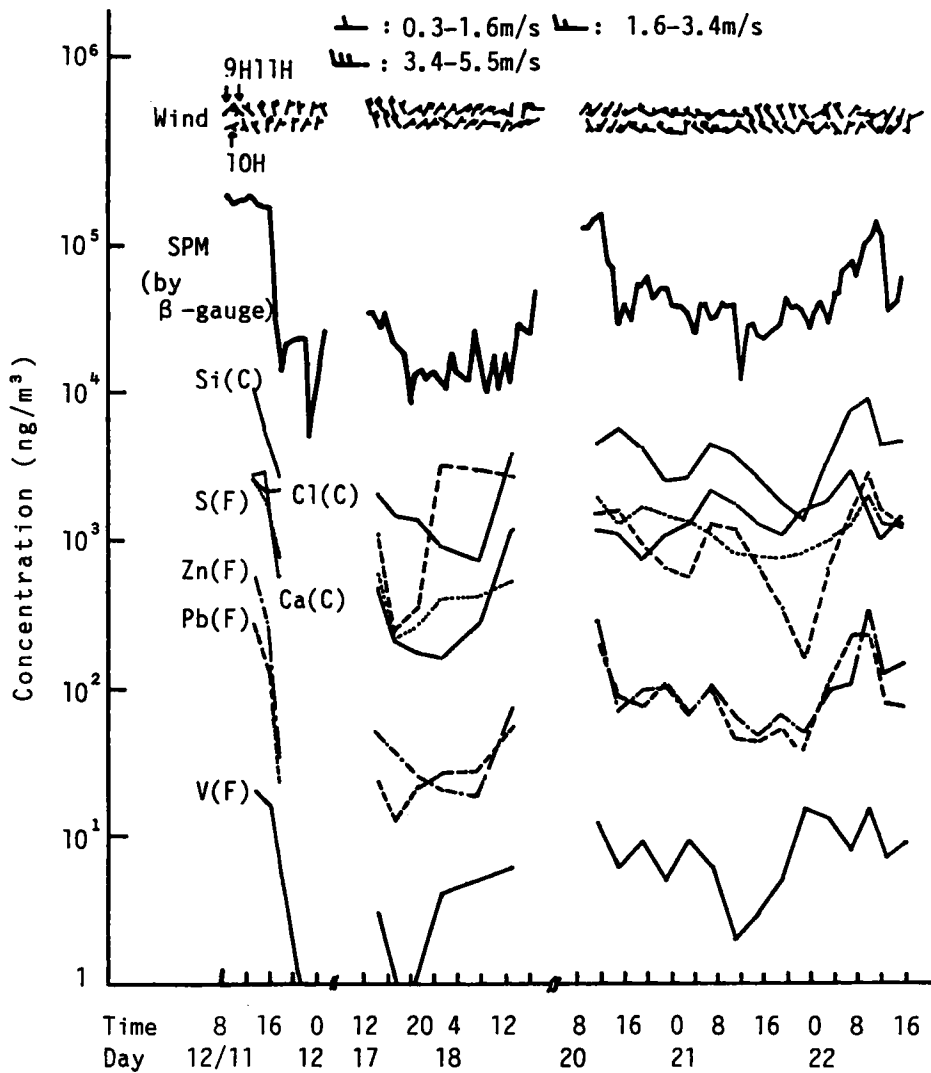


Fig.7.17 Time variation of elemental concentrations in atmospheric aerosols at Osaka during December 1987.

いる。

大気汚染物質の冬期高濃度は、高気圧に覆われ、風が弱く、安定な大気条件下で、汚染物質が徐々に蓄積し濃度が上昇するものと考えられる。Fig.7.17において濃度と風速との関連をみると、風速が 1.6m/s (ト) 以下の場合には、高濃度の継続または低濃度時には濃度の上昇が、一方 1.6m/s 以上の風速では、低濃度の継続または高濃度時には濃度の減少傾向が見られる。

7.5.2 発生源寄与率の推定

宇治市における発生源解析と同様に、大阪市北区における3期間 24 試料に対し、CMB法により発生源寄与推定を試みた。粗大粒子、微小粒子別に推定された 24 試料に対する平均寄与率を Fig.7.18 に示した。

粗大粒子についての各発生源種の平均寄与率は、土壌粒子が $11.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、海塩粒子が $3.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、廃棄物焼却場が $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石油燃焼発生源が $0.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、鉄鋼工業が $0.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、土壌粒子と海塩粒子が大きな寄与を示した。一方、

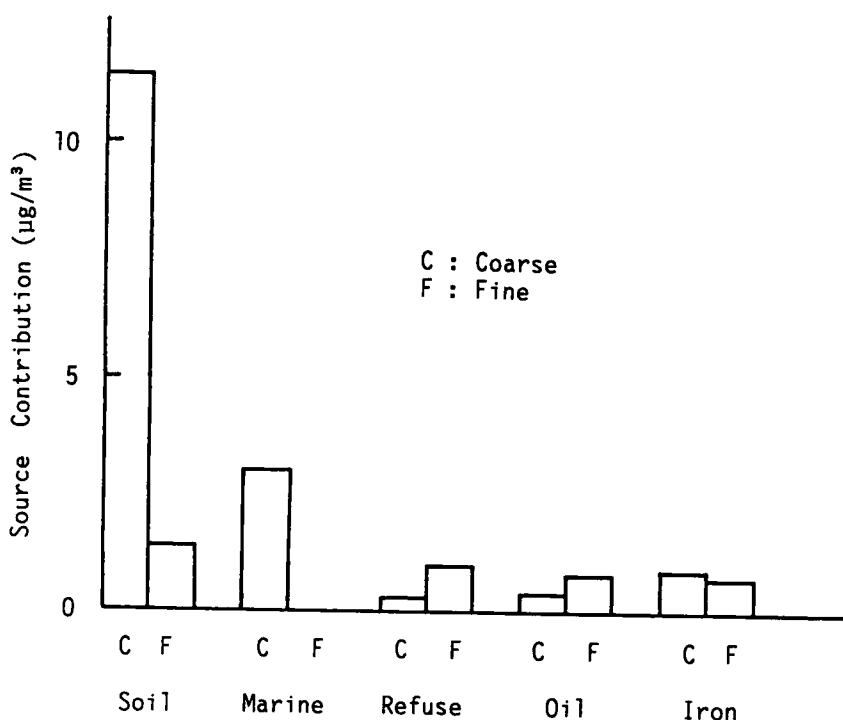


Fig.7.18 Average source contribution at Osaka during December 1987.

微小粒子についての各発生源種の平均寄与率は、土壌発生源が $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、海塩発生源が $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、廃棄物焼却場が $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、石油燃焼発生源が $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、鉄鋼工業が $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、廃棄物焼却場や石油燃焼といった燃焼を伴う発生源の寄与が、粗大粒子への寄与に比べ大きいことがわかる。

仮定した5発生源種の寄与率の総計は、粗大粒子が $16.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子が $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、その和は $20.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。サンプリングと並行してβ線吸収法により測定した浮遊粒子状物質の平均濃度は $42.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。フィルターサンプリング法とβ線吸収法では、対象粒径範囲が異なることから直接比較することはできないが、5発生源種の相対寄与率はおおよそ40%程度となり、残り約60%の未同定発生源の主要なものとしては、2次粒子や炭素成分に係る発生源を考えることができる。

各発生源種の寄与率変動を、粗大粒子、微小粒子別に Fig.7.19 示した。12月11日の測定開始時に、本測定期間中で最も高い寄与率を示し、粗大粒子では土壌発生源の寄与率が $41.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、海塩発生源の寄与率が $4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。海塩発生源の寄与率は、宇治市での測定・発生源解析結果と同様に、微小粒子に対する寄与率は無視できる程度であったが、粗大粒子に対する寄与率はほぼ全期間にわたり、宇治市における平均寄与率 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく上まわった。両地区における寄与率の差は、地理的な条件によるものと考えられる。

7.5.3 サンプリング高度、昼夜別にみた発生源寄与率

大阪市北区における発生源解析では、4階屋上と路上1mの2ヶ所で同時サンプリングを行なった。上述した解析結果は、4階屋上でのサンプリング試料を基にしたものであった。同一時間帯にサンプリングした試料に対する、発生源解析結果を粗大粒子、微小粒子別に Table 7.5 a) b) に示した。

粗大粒子に関しては、土壌発生源の寄与率が、路上でのサンプリング試料に若干高めめの寄与傾向が認められるものの、他の発生源種については、測定・解析精度以上に高度の違いによる有為な差は認められない。一方、微小粒子については、土壌発生源をも含め発生源寄与率に、サンプリング高度による有為な差は認められなかった。

大阪市北区で連続サンプリングした24試料を基に、昼夜別の発生源寄与率を比較した。Fig.7.20 は、昼間16試料、夜間8試料について、各発生源種の平均寄与率を求めたものである。粗大粒子については、各発生源種とも昼間の方が寄与率は高くなる傾向が見られる。一方、微小粒子については、鉄鋼工業以外の発生源では、昼夜の寄与率に差はほとんどないものと見らる。

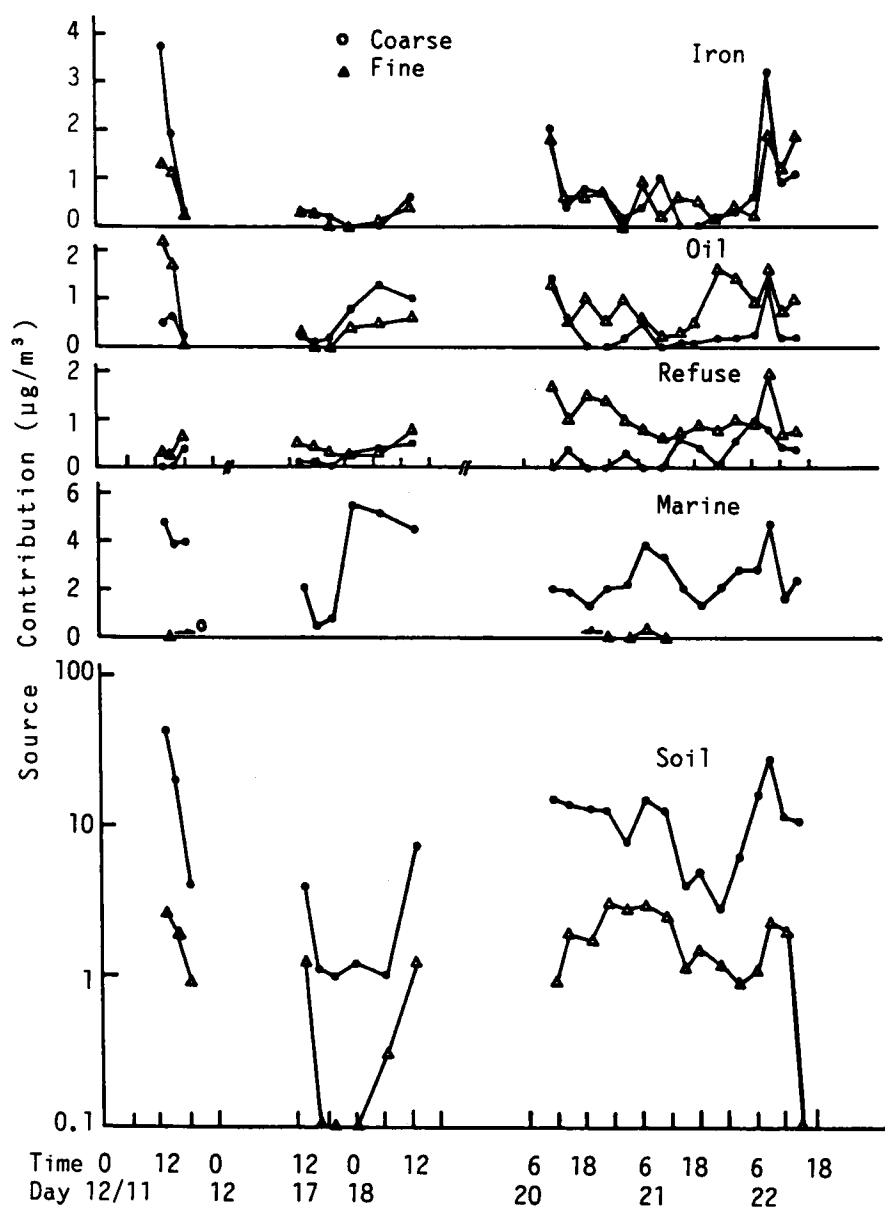


Fig.7.19 Time variation of source contribution at Osaka during December 1987.

Table 7.5 a) Difference of source contribution by sampling points (Coarse particles)

No.	Soil	Refuse	Marine	Oil	Iron	Total	Mass Con.
(1987.12.11 12:45-14:30)							
4F 80A	41.6	.0	4.7	.5	3.7	50.5	200.9
1F 81A	36.5	.0	4.8	.6	2.3	44.2	84.4
(1987.12.17 15:30-19:30)							
4F 87A	1.1	.1	.4	.1	.3	2.0	12.6
1F 86A	3.3	.3	.6	.2	.0	4.3	21.2
(1987.12.18 10:30-16:30)							
4F 95A	7.3	.6	4.5	1.0	.6	14.0	50.3
1F 96A	9.3	.5	3.8	.0	.3	14.0	33.3
(1987.12.20 10:40-13:00)							
4F 97A	15.2	.0	2.0	1.4	2.0	20.6	61.0
1F 98A	17.1	.1	2.8	.5	1.6	22.0	46.7
(1987.12.21 21:00-1:00)							
4F 103A	12.5	.0	2.0	.0	.7	15.3	34.8
1F 104A	14.1	.0	1.8	.0	.0	16.0	32.4
(1987.12.21 09:00-13:00)							
4F 109A	12.6	.0	3.3	.0	1.0	16.9	46.4
1F 110A	9.2	.4	3.2	.0	.3	13.1	43.1
(1987.12.22 01:00-05:00)							
4F 117A	6.2	.6	2.8	.2	.3	9.9	63.8
1F 118A	8.0	.6	2.5	.0	.4	11.6	68.0
(1987.12.22 09:00-11:00)							
4F 121A	28.1	.8	4.7	1.3	3.2	38.1	208.0
1F 122A	35.6	1.7	5.4	.4	3.2	46.2	158.0
(1987.12.22 11:00-14:00)							
4F 123A	11.7	.4	1.6	.2	.9	14.8	91.3
1F 124A	13.8	.5	1.5	.2	1.2	17.2	58.3

ここでの解析数はごく限られたものであり、また発生源プロファイルやPIX E分析における誤差などの面から解析精度にも問題があることから、ここで得られた結果を普遍的なものと考えすることはできないが、今後、サンプリング計画や

Table 7.5 b) Continued (Fine particles)

No.	Soil	Refuse	Marine	Oil	Iron	Total	Mass	Con.
(1987.12.11 12:45-14:30)								
4F 80B	2.6	3.1	.0	2.2	1.3	9.2	148.0	
1F 81B	3.3	2.6	.0	2.1	2.0	10.0	133.0	
(1987.12.17 15:30-19:30)								
4F 87B	.0	.4	.0	.1	.3	.8	6.3	
1F 86B	.1	.4	.0	.1	.2	.9	7.0	
(1987.12.18 10:30-16:30)								
4F 95B	1.2	.8	.0	.6	.4	3.1	51.3	
1F 96B	1.3	.7	.0	.8	.4	3.1	41.7	
(1987.12.20 10:40-13:00)								
4F 97B	.9	1.7	.0	1.3	1.8	5.7	91.5	
1F 98B	.9	1.5	.0	1.3	1.4	5.1	105.0	
(1987.12.21 21:00-1:00)								
4F 103B	3.1	1.4	.0	.5	.7	5.6	5.7	
1F 104B	3.4	1.4	.0	.4	.4	5.6	18.5	
(1987.12.21 09:00-13:00)								
4F 109B	2.5	.6	.0	.2	.2	3.5	17.4	
1F 110B	.0	.6	.0	.2	.9	1.7	55.6	
(1987.12.22 01:00-05:00)								
4F 117B	.9	1.0	.0	1.4	.4	3.8	40.6	
1F 118B	1.3	.9	.0	1.1	.1	3.4	49.3	
(1987.12.22 09:00-11:00)								
4F 121B	2.3	2.0	.0	1.6	1.9	7.8	180.0	
1F 122B	1.4	2.4	.1	1.4	1.7	7.0	132.0	
(1987.12.22 11:00-14:00)								
4F 123B	2.0	.7	.0	.7	1.2	4.6	91.3	
1F 124B	2.0	.7	.0	.5	1.1	4.3	33.3	

発生源解析計画を立案する上で、検討すべき事項といえよう。特に、発生源種別寄与率の短時間的変動を精度よく推定することができるようになれば、粒子状汚染対策を推進する上で、有用な情報が得られるものと思われる。

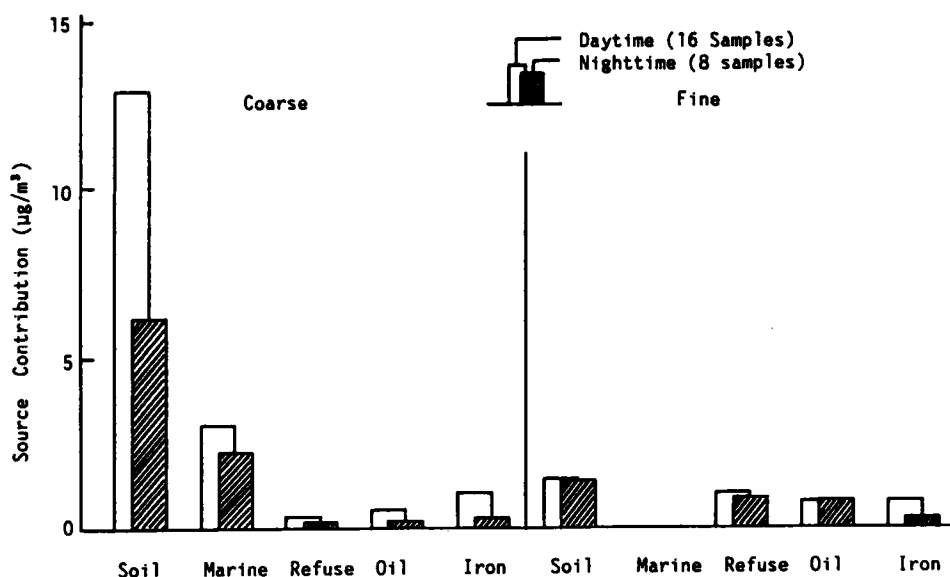


Fig.7.20 Average source contribution for daytime and nighttime at Osaka during December 1987.

7.6 まとめ

本章では、時間分解能の高い発生源解析を行なうことを目的として、冬期高濃度、黄砂などの環境条件下において、数時間単位で大気エアロゾル粒子をサンプリングし、粒子中の金属元素濃度をPIXE法により分析した。さらにそれらの分析結果を基に、CMB法により発生源寄与率を推定した。主要な結果及び今後に残された問題点について以下にまとめた。

- 1) 微量エアロゾル試料中の重金属元素濃度を分析するPIXE分析技法を確立した。なお、本研究でのビーム照射・測定条件下では、Si(Al)以上の原子番号を持つ元素の測定が可能である。なお、PIXEスペクトルから濃度への換算は、本研究室で新たに開発した計算機プログラムにより行なった。
- 2) 大気エアロゾルの粒径と化学組成との間には、Fig.2.4に示したような、粒子の発生・消滅過程に依存した二山型分布特性が一般に見られる。孔径の異なるフィルターを直列につないだ粗大・微小粒子別2段サンプリング法により、種々の大気条件下で大気エアロゾルを分級捕集した。各サンプリング試料についてPIXE法分析を行ない、各元素濃度の粗大粒子・微小粒子依存性や変動特性、相関性などを明らかにした。

- 3) 大気エアロゾルのサンプリングは、できる限り時間分解能を高めると同時に、PIXIE分析での精度を考慮し、大気エアロゾル濃度に応じた2～6時間程度を標準とした。具体的には、上記サンプリング法においては、サンプリング流量が25ℓ/minの場合、圧力損失が30cmHg程度になるまでサンプリングを行えば適量の試料が得られることが経験的に明かとなった。
- 4) 大気エアロゾルの元素分析の結果、元素別粒径依存性など従来より一般的にいられている元素特性が、本研究においても確認された。また、発生源との関連においても、例えば、①微小粒子については、冬期にZn, Pb, V, Sなど主として人為的発生源に由来する元素の濃度が平常時に比べ高くなる傾向が見られる、②黄砂時には、Si, Ca, Ti, Feなど主として土壌発生源に由来する元素の濃度がきわめて高く、また発生源解析によっても、土壌発生源の寄与が大きく、特に粗大粒子についての寄与が大きくなる、など第5章の結果を裏付ける結果が得られた。
- 5) PIXIE分析により得られた元素濃度データを基に、CMB法により発生源種別の寄与率を推定した結果、サンプリング期間、地域ごとに特徴のある発生源寄与率が求められた。

一方、本研究では検討し得なかった問題点も多い。以下にその要点を記し、今後の検討を期待する。

- 1) 時間分解能をできる限り高め、かつPIXIE分析に適した試料量をサンプリングした場合、その質量は微量のために秤量により定量することができず、サンプリングに対応した粒子の大気中濃度を推定することもできなかった。したがって、これらのサンプリング試料の元素分析データを基に推定した発生源寄与率の、全体に対する割合を求めることができなかった。ここでは同時に測定したピエゾバランス粉じん計やβ線吸収法による浮遊粒子状物質濃度データを参考にその割合を推定した。
- 2) 上記方法により推定した、粒子状物質に対する仮定した5発生源の総寄与率は、12月高濃度時が20%以下、黄砂時がおおよそ35%、大阪市サンプリング時がおおよそ40%で、粒子状物質の多くの部分が同定できない結果となった。これら未同定部分の主要発生源としては、2次粒子や炭素成分に係る発生源が考えられる。2次粒子や炭素成分発生源は、第5章の発生源解析結果にも見られたように、かなりの部分を占めることから、研究計画の立案に当たっては、2次粒子や炭素成分の同時測定体制を確立することが重要である。
- 3) 黄砂時の解析結果を総合的に評価した場合、土壌発生源（黄砂）の寄与は過小評価された可能性があるものと推測された。土壌発生源の過小評価の原因と

しては、発生源プロファイルの不適切さ、PIXE分析における分析誤差などが考えられる。各種発生源タイプの、各種条件下における発生源情報を整理・拡充することは容易でないが、発生源解析の精度を高めていくためには、きめ細かな文献検索とともに、国レベルで組織的、系統的に発生源プロファイル情報を調査し、蓄積していく必要があろう。

さらに、発生源寄与解析の精度を高めるためには、大気エアロゾル中の化学成分に関するより精度の高い詳細な情報が望まれる。大気エアロゾル粒子の最適捕集法（分級方式、捕集流量、捕集時間など）やより感度・精度の高いPIXE分析技術の開発などについて検討を行なうことが必要である。

参考文献

1. Pooceedings of the 1st International Conference on PIXE and its Analytical Applications : Nuclear Instr. and Methods in Physics Research, 142 (1977)
2. Pooceedings of the 2nd International Conference on PIXE and its Analytical Applications : ibid, 181 (1981)
3. Pooceedings of the 3rd International Conference on PIXE and its Analytical Applications : ibid, B3 (1984)
4. H. Raemdonck and W. Maenhaut : ibid, 446-450 (1984)
5. J.W. Winchester, et al. : Atmos. Environ., 15, 933-937 (1981)
6. H. Lannefors and H.C. Hansson : Atmos. Environ., 17, 87-101 (1983)
7. S. Ameniya, et al. : Nuclear Instr. and Methods in Physics Research, B3, 516-521 (1984)
8. P. Bacci, et al. : ibid, 522-525 (1984)
9. 溝畑 朗、第23回大気汚染学会講演要旨集、19-122 (1982)
10. R.R. Greenberg and et al.: Environ. Sci. & Tech., 12, 567-572 (1978)
11. 鈴木 伸、アジア地域における大気化学の国際共同研究計画、昭和60年度科学研究費補助金研究成果報告書
12. P.R. Betzer, et al. : Nature, 336, 568-571 (1988)
13. 笹野泰弘、エアロゾル研究、3, 194-199 (1988)
14. D.A. Braaren, T.A. Cahill : Atmos. Environ., 20, 1105-1109 (1986)

15. M.X. Wang, J.W. Winchester : Kexue Tongbao(Science Bulletin), 27, 1193-1198 (1982)
16. B.H. Mason and C.B. : Principle of Geochemistry, 4th ed. Wiley, New York (1982)
17. 田中 茂、田島将典、橋本芳一 : 日本化学会誌、(5), 713-719 (1986)
18. 石坂 陸、小野 晃、角脇 怜 : 天気、29, 231(1982)

8. 本研究のまとめと今後の問題点

本研究では、粒子状大気汚染に対する環境保全・改善策を策定する上で、最も重要な発生源の汚染寄与解析を、リセプターモデル手法を用いて行なった。本論文では最初に、リセプターモデルによる解析結果の信頼性について検討し、次に、国設大気測定局において得られた浮遊粒子状物質の元素別濃度データを用い、日本における粒子状汚染物質の発生源寄与特性を調べた。さらに、各種気象条件・環境条件下でサンプリングした大気粒子について、PIXE法により元素分析を行い、それらの分析結果を基に、発生源解析を行なった。

第2章では、一般環境大気測定局測定結果報告のデータを用い、日本における浮遊粒子状物質の汚染推移を考察した。浮遊粒子状物質の環境基準達成率は、改善されたとはいえ、ここ数年50%台で横ばい状態にありその改善が望まれる。今後、粒子状物質の発生源特性や、粒子状物質の性状および環境中における性状変化、ソース・リセプター相関特性（発生源解析）などについてのより詳細な検討を行い、それらの知見を基に総合的な対策を進める必要がある。なお、第2章ではまた、本研究の基本となるリセプターモデルについて、その概要ならびにモデルの応用例、信頼性の検討やモデルの開発などに関する研究についてレビューした。

第3章では、リセプターモデル中最も広く利用されているCMB法による発生源解析の信頼性について検討した。ここでは、発生源プロファイルの変動、あるいは発生源やリセプターでの測定データ中に含まれる測定誤差が、発生源種別汚染寄与率の推定に及ぼす影響について、シミュレーション法により検討した。

適当な指標元素を持たないガソリン自動車の場合、測定誤差や発生源変動に対する発生源解析の信頼性は低い。自動車以外の5発生源に対する発生源寄与解析では、寄与率の推定誤差範囲を±50%と仮定した場合、測定値の許容誤差は30%、発生源プロファイルの許容最大変動指数は2.0となった。なお、発生源解析の対象地域、対象期間に対応した発生源プロファイルを用いることが重要であることが確かめられた。

第4章では、解析に用いるデータのサンプル群や変数、あるいはデータ自身の精度が、主成分分析法の解析結果に及ぼす影響について検討した。

PCAによる発生源解析でサンプル群（ここでは解析期間）が変わった場合、

主成分の順位が変化する場合もあったが、導出された主成分を示す元素群に変化はなく、元素群の区分や発生源種の同定には影響しないことが確認された。このことは逆に、PCA法による発生源解析ではサンプル数が少なくとも40程度であれば、対象サンプル（ここでは対象期間）に対応した発生源解析が可能であることを示唆しているものである。

PCA法による発生源解析では、変数として何を用いるかは非常に重要なことである。むやみに変数を多くする必要もないが、当該地域の発生源を特定できる化学成分データを取入れができなかった場合には、それに対応した発生源を主成分として抽出することはできない。本研究に使用した多くのデータも、各種イオン濃度や炭素成分データがデータベースに含まれていなかったため、2次粒子やディーゼル自動車発生源を同定できなかった。したがって、解析結果の解釈に当たっては使用データの中味にまでさかのぼって考察する必要がある。また発生源解析を意図した浮遊粒子状物質の測定においては、想像される発生源種をできる限り網羅できる測定計画を立案することも必要である。

変数（元素濃度）間の相関係数を基に発生源解析を行なうPCA法においては、濃度データ中に誤差が入ると、濃度間に本来存在している相関関係がくずれ、解析結果に大きく影響する。PCA法による発生源解析に及ぼす誤差の影響についての検討結果によれば、PCA法による発生源解析において許容されうる濃度データの最大測定誤差は、15%程度となった。

第5章では、国設測定局等で測定された浮遊粒子状物質中の金属成分濃度の実測データに対し、CMB法及びPCA法を適用し発生源解析を行い、粒子状汚染に対する発生源寄与の地域的・季節的特徴について検討した。

なお、CMB法による解析に先立ち、解析において仮定した発生源種の数、あるいは解析に利用する元素種の数や種類が、解析結果に及ぼす影響についても検討した。仮定した発生源の指標元素以外の元素を解析に含めた場合、一部の発生源種の発生源寄与率の推定に影響を及ぼし、CMB法による発生源寄与率の推定精度は、指標元素の選定の仕方やその発生源プロファイル値に大きく依存することが明かとなった。これらは第3章のCMB法の信頼性の解析結果を裏付けるものであった。

CMB法による都市域、非都市域の発生源解析（事例解析Ⅰ）では、国設大気測定局で測定された元素別濃度データを基に、9都市における土壌、海塩粒子、廃棄物焼却場、石油燃焼、鉄鋼工業の各発生源種について、8年間にわたる発生源種別汚染寄与率を推定した。仮定した5発生源種については、各都市とも土壌発生源の寄与が最も大きく、その寄与率は毎年春期にピークをもつ季節的変動を示した。これは大陸性の黄砂や春の嵐による土砂の巻き上げによるものと考えら

れる。一方、人為的発生源の寄与率は11~12月に高くなる季節的変動を示した。これは11~12月にかけては風が弱く大気が安定した気象条件が出現し易く、拡散条件が悪くなり、排出された粒子状汚染物質が大気中に長時間滞留するためと考えられる。

事例解析Ⅱでは、CMB法により小地域内の発生源寄与分布について検討した。大阪府内のような小地域内にあつては、自然発生源種の寄与率分布は比較的均一であるのに対し、人為発生源の寄与は発生源とリセプターとの位置関係に依存すると思われる地域特性を持つことがわかった。2次粒子(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+)の寄与率は、平均値としておよそ25%に達した。発生源寄与率を粒度別にみた場合、土壌発生源の寄与率は、 $>11\mu\text{m}$ 粒子については84.6%、 $1.1\sim 11\mu\text{m}$ 粒子について67.4%と、他の発生源種に比しきわめて高い寄与率を示した。一方、 $<1.1\mu\text{m}$ 粒子は、ほとんどが人為発生源に起因するものと推定された。

事例解析ⅢのPCA法による発生源解析では、事例解析Ⅰで取り上げた9都市について、各都市ごとに各主成分(発生源種)とその変動傾向を調べた。川崎以外の都市における第1主成分は、土壌発生源を意味するものであり、その経月変動はCMB法による土壌発生源の寄与変動と同様な傾向を示した。なお、札幌と仙台における土壌発生源(第1主成分)の寄与率変動には、春期とともに冬期にも、スパイクタイヤによる土壌の巻き上げに起因するピークが見られた。

第6章では、PIXE分析用標準試料を作成し、それを用いた検量法について検討した。さらに、これらの検量法を基に大気エアロゾル粒子のPIXE分析、データ解析法を確立した。

バックング材として、ビーム照射に対する耐久性、電導性、取扱いの容易さなどの点で優れた高純度カーボンプレートを用い、真空蒸着法による単一金属元素を薄く蒸着した試料は、PIXE分析用標準試料として利用できることが確認された。さらにこの標準試料を用いてPIXE分析の検量法を確立し、大気エアロゾル試料のPIXE分析にあつてのビーム照射・測定条件を定め、またPIXEスペクトルから試料中の元素別質量厚み、大気中濃度換算法を確立した。

第7章では、時間分解能の高い発生源解析を行なうことを目的として、冬期高濃度、黄砂などの環境条件下において、数時間単位で大気エアロゾル粒子をサンプリングし、粒子中の金属元素濃度をPIXE法により分析した。さらにそれらの分析結果を基に、CMB法により発生源寄与率を推定した。

粗大・微小粒子別2段サンプリング法により、種々の大気条件下で大気エアロゾルを分級捕集した。各サンプリング試料についてPIXE法分析を行ない、各元素濃度の粗大粒子・微小粒子依存性や変動特性、相関性などを明らかにした。

なお、大気エアロゾルのサンプリングは、できる限り時間分解能を高めると同時に、PIXE分析での精度を考慮し、大気エアロゾル濃度に応じた2～6時間程度を標準とした。具体的には、上記サンプリング法においては、サンプリング流量が25ℓ/minの場合、圧力損失が30cmHg程度になるまでサンプリングを行えば適量の試料が得られることが経験的に明かとなった。

大気エアロゾルの元素分析の結果、元素別粒径依存性など従来より一般的にいわれている元素特性が、本研究においても確認された。また、発生源との関連においても、例えば、①微小粒子については、冬期にZn, Pb, V, Sなど主として人為的発生源に由来する元素の濃度が平常時に比べ高くなる傾向が見られる、②黄砂時には、Si, Ca, Ti, Feなど主として土壌発生源に由来する元素の濃度がきわめて高く、また発生源解析によっても、土壌発生源の寄与が大きく、特に粗大粒子についての寄与が大きくなる、など第5章の結果を裏付ける結果が得られた。また、PIXE分析により得られた元素濃度データを基に、CMB法により発生源種別の寄与率を推定した結果、サンプリング期間、地域ごとに特徴のある発生源寄与率が求められた。

一方、本研究では検討し得なかった問題点、あるいは研究室レベルでは検討し得ない問題点も多い。以下にその要点を記す。

リセプターモデルにおいて、発生源プロファイルは解析結果に直接に関係する重要な因子である。発生源プロファイルは同一発生源種であっても施設や工程の違いにより、また季節や排出条件などにより大きく変動する。とくに、CMB法などにより発生源の寄与を推定する場合には、発生源寄与率の推定精度は発生源プロファイルに大きく依存する。したがって、解析の対象となる地域、対象期間に応じた発生源プロファイルを用いることが望ましい。発生源寄与の推定精度を高めるためには組織的、系統的な発生源プロファイルの整備が望まれる。

発生源データや環境濃度中には測定誤差、系統誤差などが含まれている。リセプターモデルにより発生源を推定する場合にはこれらの誤差の影響について解析に先たち検討する必要があるだろう。本研究では、指標元素の検討やランダム誤差の検討をCMB法とPCA法を用いて行なった。しかし、解析に用いる指標元素の数、種類などの選定は難しかった。とくに、PCA法では、発生源を特定できる化学成分データを用いることができない場合には、その発生源に対応する主成分の評価はできない。本研究で用いた国設大気測定局データ中にも、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ などの2次粒子成分や炭素成分が含まれていなかった。このため、

これらの成分に関わる発生源を同定したり、その寄与を推定することができなかった。リセプターモデルによる発生源解析の研究計画を立案するに当たっては、大気エアロゾル中の主要成分である2次粒子や炭素成分の同時測定体制を確立することが重要である。

大気汚染現象をより詳細に解析するためには、時間分解能の高い測定が不可欠となる。本研究では、時間分解能をできる限り高めた濃度情報を得るために、PIXIE分析法による大気エアロゾルの元素分析を試み、得られた元素濃度データを基に発生源寄与を推定した。47mmφフィルターを用いた場合、PIXIE分析に適した試料量は0.1~1mg程度であることから、用いた読み取り感度が100μgの電子天秤では、質量厚みを求めるためには精度的に問題がある場合が多く、サンプリングに対応した粒子の大気中濃度を推定することができなかった。したがって、これらのサンプリング試料の元素分析データを基に推定した発生源寄与率の、全体に対する割合を求めることができず、ここでは同時に測定したピエゾバランス粉じん計やβ線吸収法による浮遊粒子状物質濃度データを参考にその割合を推定した。PIXIE分析をより有効にするためには、10μgの読み取り感度を持つ電子天秤の導入が必要である。

PIXIE分析データを基にCMB法により推定した、5発生源の総寄与率は、20~40%で、粒子状物質の多くの部分が同定できない結果となった。これら未同定部分の主要発生源としては、2次粒子や炭素成分に係る発生源が考えられる。2次粒子や炭素成分発生源は、第5章の発生源解析結果にも見られたように、かなりの部分を占めることから、2次粒子や炭素成分の同時測定体制を確立することが不可欠といえよう。なお、発生源プロファイルについても見直す必要がある。各種発生源タイプの、各種条件下における発生源情報を整理・拡充することは容易でないが、発生源解析の精度を高めていくためには、きめ細かな文献検索とともに、国レベルで組織的、系統的に発生源プロファイル情報を調査し、蓄積していく必要があろう。

リセプターモデルによる発生源解析の精度を高めるためには、また大気エアロゾル中の化学成分に関する、より精度の高い詳細な情報も必要となる。大気エアロゾル粒子の最適捕集法（分級方式、捕集流量、捕集時間など）、及びより感度・精度の高いPIXIE分析技術の開発などについてもさらに検討を進めていくことが望まれる。

関連論文リスト

2 章

1. 笠原三紀夫、高橋幹二、崔 琴慕 : 浮遊粒子状大気汚染物質の推移に関する一考察、大気汚染学会誌、21, 144-150 (1986)
2. 笠原三紀夫、高橋幹二、崔 琴慕 : 粒子状物質の発生源推定(2)、産業公害、24, 43-50 (1988)

3 章

1. 笠原三紀夫、崔 琴慕、高橋幹二 : CMB法による粒子状物質の発生源別汚染寄与率推定の信頼性について、大気汚染学会誌、23, 218-232 (1988)
2. 笠原三紀夫、崔 琴慕、高橋幹二 : リセプターモデル -CEB法の信頼性について、第4回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集、pp.79-81 (1986) - 口頭発表 -

4 章

1. 投稿準備中

5 章

1. K. Takahashi, M. Kasahara and K.-C. Choi : Source apportionment of particulate air pollutants in Japan, J. of Aerosol. Sci., 19, 381-384 (1988)

6 章

1. 投稿準備中

- 笠原三紀夫、東野 達、高橋幹二、平井輝幸、崔 琴慕 : P I X E 法によるエアロゾルの元素分析 ―標準試料の作成と定量化―、第6回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集、pp.97-991 (1988) - 口頭発表 -

7 章

1. 投稿準備中

- 崔 琴慕、笠原三紀夫、東野 達、高橋幹二、平井輝幸 : P I X E 法による大気エアロゾルの分析(3)、第29回大気汚染学会講演要旨集、p.631(1988) - 口頭発表 -

謝 辞

本研究を進めるにあたって、暖かい御指導を頂きました高橋幹二教授に深く感謝の意を表します。また、笠原三紀夫助教授には終始懇切丁寧な御指導および御助言を頂き、心から感謝致します。

さらに、研究室の伊藤助手、東野助手、西田さんには貴重な御助言、御協力を頂きました。感謝致します。

P I X E 分析にあたっては、工学部原子核工学教室・向坂教授、富田助手および吉田技官をはじめ多くの方々に御指導、ご助言を賜りました。また、大阪における大気エアロゾルのサンプリングに際しては、大阪市環境保健局・西山主査、
大阪環境保全・安野主任に御協力を頂きました。ともに厚く御礼申し上げます。

最後に、在学中には奨ロータリー米山記念奨学会から奨学金の援助を頂きました。厚く感謝の意を表します。

A P P E N D I X

	Page
Appendix 1-36 Results of Principal Component Analysis	A-1 ~ A-45
Appendix 37-45 Results of Analysis by Chemical Mass Balance Method	A-46 ~ A-54

Appendix 1 Fundamental statistics (Sapporo)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	3.40E+03	4.20E+02	1.23E+03	6.27E+02	.51
2 As	1.40E+01	1.20E+00	4.23E+00	2.14E+00	.50
3 Br	2.40E+01	2.00E+00	8.51E+00	4.82E+00	.57
4 Ca	2.30E+03	1.40E+02	8.68E+02	5.67E+02	.65
5 Cd	1.30E+01	3.00E-01	2.87E+00	2.06E+00	.72
6 Ce	5.40E+00	1.70E-01	1.47E+00	1.06E+00	.72
7 Co	2.30E+00	1.40E-01	6.95E-01	3.62E-01	.52
8 Cr	1.10E+01	5.00E-01	3.13E+00	1.73E+00	.55
9 Cs	4.20E-01	5.00E-02	1.42E-01	8.22E-02	.58
10 Cu	6.30E+01	4.00E+00	1.94E+01	1.31E+01	.67
11 Fe	2.20E+03	2.40E+02	8.30E+02	4.37E+02	.53
12 K	1.10E+03	1.50E+02	4.58E+02	2.12E+02	.46
13 La	5.80E+00	1.00E-01	9.00E-01	9.93E-01	1.10
14 Mn	5.00E+01	7.80E+00	2.20E+01	8.92E+00	.40
15 Na	1.80E+03	3.40E+02	8.92E+02	2.90E+02	.32
16 Ni	4.50E+01	1.60E+00	6.01E+00	6.50E+00	1.08
17 Pb	1.80E+02	1.00E+01	5.59E+01	3.53E+01	.63
18 Sb	7.90E+00	9.20E-01	2.44E+00	1.49E+00	.61
19 Sc	7.60E-01	8.20E-02	2.76E-01	1.47E-01	.53
20 Se	7.70E+00	2.00E-01	7.12E-01	7.92E-01	1.11
21 Sm	3.40E-01	1.00E-02	9.71E-02	6.36E-02	.65
22 Th	4.00E-01	2.00E-02	1.22E-01	7.99E-02	.65
23 Ti	1.90E+02	2.00E+01	7.32E+01	4.05E+01	.55
24 V	1.10E+01	1.90E+00	6.68E+00	1.92E+00	.29
25 W	3.50E+00	2.00E-01	1.14E+00	9.36E-01	.82
26 Zn	3.50E+02	1.70E+01	1.37E+02	7.69E+01	.56

Appendix 2 Correlation matrix (Sapporo)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br		.44	1.00										
Ca	.78			1.00									
Cd					1.00								
Ce	.49			.52		1.00							
Co	.57			.60		.35	1.00						
Cr	.54			.55	.36		.66	1.00					
Cs	.44			.43			.55	.47	1.00				
Cu	.55			.45			.37			1.00			
Fe	.83	.39		.67		.53	.68	.60	.61	.42	1.00		
K	.54			.54		.42		.36	.37		.49	1.00	
La				.44		.76						.41	1.00
Mn	.92			.72		.47	.62	.60	.45	.52	.84	.48	
Na	.53	.34	.45	.56		.35		.38			.55	.48	
Ni			.46										
Pb		.35											
Sb		.44	.46										
Sc	.90			.76		.57	.72	.64	.63	.41	.94	.54	
Se					.58								
Sm	.72			.64		.84	.51	.46	.46		.78	.61	.57
Th	.85			.72		.49	.60	.58	.51	.44	.73	.62	
Ti	.81			.73		.35	.51	.53	.42	.52	.70	.52	
V	.59			.41			.61	.40		.39	.53		
W	.45		.56	.65	.34	.54	.55	.44			.46	.46	.46
Zn				.48		.39				.40			.52

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na	.58	1.00											
Ni			1.00										
Pb				1.00									
Sb					1.00								
Sc	.86	.53				1.00							
Se							1.00						
Sm	.68	.53				.81		1.00					
Th	.78	.51				.80		.74	1.00				
Ti	.77	.44				.76		.55	.69	1.00			
V	.66					.55		.37	.55	.46	1.00		
W	.49	.47			.36	.48		.55	.42	.43	.40	1.00	
Zn										.41		.65	1.00

Appendix 3 Rotated factor loadings (Sapporo)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	8.42	3.30	2.33	2.25	1.95	1.47	
Sc	0.94						.96
Fe	0.91						.91
Al	0.88						.92
Th	0.86						.86
Mn	0.86						.87
Co	0.77						.82
Ti	0.74						.77
Cs	0.70						.64
Sm	0.70	0.52					.88
Ca	0.67						.83
V	0.67						.66
Cr	0.66						.68
La		0.97					.96
Ce		0.78					.85
Zn		0.65					.92
W		0.58					.85
Ni			0.82				.70
Br			0.78				.82
As			0.52				.82
Se				0.88			.81
Cd				0.80			.75
Cu					0.76		.79
Na						0.74	.84
K							.64
Pb							.88
Sb							.72

Total Variance = 250.277

Appendix 4 Sample score (Sapporo)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	.02	-.52	.33	-.58	.13	.16
5.	-.66	-.48	-.66	-.80	-.06	-.54
6.	.92	-.81	-.09	-.93	.69	-.78
7.	-.28	-.66	-.38	-.70	.16	-.87
8.	.06	-.56	-.59	-.81	-.20	.28
10.	.02	-.54	-.34	-.50	-.05	.40
11.	1.15	-.54	.00	-.52	1.60	-.19
12.	.75	-.16	.15	-.52	2.13	-.41
53- 1.	-.50	-.61	-.11	-.58	1.08	-.77
2.	-.08	-.94	.19	-.63	1.67	-1.17
3.	-.22	-.60	.25	-.33	.98	-.81
4.	1.52	-.34	.10	-.16	2.00	-.69
5.	3.08	-.46	-.39	-.55	1.96	-.88
6.	.02	-.84	-.01	-.50	-.19	-1.21
7.	-.12	-.53	-.27	-.75	-.18	-1.04
8.	.33	-.28	-.72	-.60	.25	-.65
9.	-.22	-.55	-.40	-.89	.24	-.06
10.	-.41	-.42	-.46	-.83	.27	-.35
11.	.51	.07	-.01	-.48	.99	-.44
12.	2.11	.34	.89	-.37	1.98	-1.43
54- 1.	-.24	-.04	.08	-.67	.67	-1.27
2.	-.25	-.78	.21	-.44	1.13	-.81
3.	.46	.37	.01	-.69	-.17	-.88
4.	2.92	.96	-.09	-.38	-1.22	1.02
5.	.34	-.22	-.29	-.80	-3.10	.43
6.	.28	-.52	.84	-.21	-1.19	-.54
7.	.61	.00	.10	-.46	-.49	-1.49
8.	.79	-.31	-.72	-.37	-1.40	-.37
9.	.20	-.64	-.08	-.06	-.40	-.42
10.	.43	-1.00	1.51	.31	-.82	1.43
11.	.46	.28	1.64	.91	-.34	1.04
12.	1.01	2.49	3.54	.00	-1.37	-.04
55- 1.	-1.00	1.65	4.47	-.80	.80	.79
2.	-.72	1.02	2.91	.72	-.50	-1.18
3.	-.48	.19	1.41	.45	-.92	-.13
4.	2.79	-.58	-.44	.22	-.69	1.38
5.	.77	-.88	.04	.44	-1.30	-.85
6.	-.33	-.76	-.02	.48	-.90	-.95
7.	-.56	-.63	.19	-.26	-.70	-1.23
8.	-.92	-.49	-.22	-.48	-.52	-.17
9.	-.99	-.65	.06	-.40	-.05	-.38
10.	-.27	-.60	.38	.64	-.87	-.22
11.	2.71	.20	.14	1.96	-.73	-1.63
12.	-.14	-.65	-.52	7.41	-.67	-1.63

Appendix 4 Continued

56-	1.	-.66	-.76	1.03	.37	.53	-.82
	2.	-.43	-1.21	4.25	-.34	.13	-.31
	3.	-.52	-.93	.87	.63	-.48	.17
	4.	-.05	-1.20	.40	1.70	.21	.94
	5.	.35	-.52	-1.35	.45	-.61	1.27
	6.	-.35	-.83	-.34	.02	-.03	.01
	7.	.78	-1.15	-.43	.64	-.57	.22
	8.	-.87	-.51	-.50	.51	-.51	-.31
	9.	-.06	-.66	-.64	1.16	-.51	-.70
	10.	-1.11	-.09	-.59	-.37	-.37	1.53
	11.	.17	-.76	-.29	.83	.10	2.10
	12.	-.84	-.54	.95	.94	.32	3.08
57-	1.	-.66	-.67	.96	.13	.34	.89
	2.	-.92	-.69	.49	.07	.98	1.06
	3.	-.22	-.49	.33	.27	.99	1.34
	4.	.15	-.98	-.63	-.23	.20	.57
	5.	1.58	-.97	-.80	.03	-.30	1.58
	6.	-.52	-.62	-.56	-.37	-.28	.54
	7.	.06	-.74	-.78	-.27	-.31	-.64
	8.	-.85	-.69	-.52	-.58	-.42	.13
	9.	-.81	-.71	-.44	.03	-.51	1.91
	10.	-.24	-.70	.22	.43	1.05	1.95
	11.	-.64	-.22	-.48	.06	.31	.07
	12.	-.10	.07	-.31	.57	1.57	1.13
58-	1.	-.26	.12	.02	.65	1.15	.40
	2.	-.24	-.09	-.21	.63	.34	-.88
	3.	1.10	-.43	-.36	.61	1.13	-.26
	4.	2.06	.84	-1.03	-.47	-.74	2.03
	5.	.08	.19	-.68	.01	-.64	.78
	6.	-1.16	.52	-.76	-.50	-.57	-.78
	7.	-.70	-.21	-.55	-.21	-.36	-1.30
	8.	-.59	.15	-.35	.07	-1.04	-.85
	9.	-1.05	.80	-.75	-.54	-.75	-.02
	10.	-1.40	-.37	-.67	-.10	.30	.80
	12.	.04	2.97	-.47	1.12	-1.16	-.22
59-	1.	-.78	4.55	-.30	-.10	.38	-1.00
	2.	-1.54	1.66	-.06	-.07	.80	.29
	3.	-.80	1.72	-.92	.11	-.17	-.15
	4.	1.54	1.80	-.74	-.41	.90	-.62
	5.	-.47	1.63	-.38	-.12	-1.00	-1.26
	6.	-1.02	.66	-.71	-.19	-.66	-.57
	7.	-.91	.49	-1.04	-.55	-.19	-1.05
	8.	-1.00	-.10	-.72	-.39	-.32	.08
	9.	-1.20	1.58	-.97	-.64	-.75	-.40
	10.	-1.76	1.36	-.82	-.69	-.22	1.12
	11.	.63	2.32	-.27	-.11	.35	2.02
	12.	1.28	.89	-.47	-.20	1.20	.99
60-	1.	-.83	.98	.29	-.01	.62	.68
	2.	-1.29	.63	-.11	-.39	.41	.92
	3.	1.15	2.91	-.43	.35	-.54	1.05

Appendix 5 Fundamental statistics (Sendai)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	2.10E+03	2.40E+02	9.13E+02	5.34E+02	.58
2 As	7.60E+00	2.00E-01	3.37E+00	1.39E+00	.41
3 Br	2.20E+01	3.00E+00	9.05E+00	3.76E+00	.42
4 Ca	2.30E+03	3.00E+01	8.33E+02	5.63E+02	.68
5 Cd	1.00E+01	1.00E+00	2.91E+00	1.53E+00	.53
6 Ce	2.10E+00	2.00E-01	7.44E-01	4.31E-01	.58
7 Co	1.60E+00	8.00E-02	4.32E-01	3.06E-01	.71
8 Cr	1.30E+01	1.00E+00	4.52E+00	2.65E+00	.59
9 Cs	3.60E-01	3.00E-02	9.63E-02	6.12E-02	.64
10 Cu	3.00E+01	5.00E+00	1.53E+01	6.53E+00	.43
11 Fe	1.60E+03	1.50E+02	6.64E+02	3.97E+02	.60
12 K	1.00E+03	1.80E+02	4.15E+02	1.64E+02	.39
13 La	1.80E+00	1.00E-01	4.04E-01	2.55E-01	.63
14 Mn	6.40E+01	9.80E+00	2.49E+01	9.89E+00	.40
15 Na	1.70E+03	4.50E+02	8.54E+02	2.33E+02	.27
16 Ni	1.00E+01	6.00E-01	3.29E+00	1.83E+00	.56
17 Pb	1.80E+02	1.00E+01	4.81E+01	3.09E+01	.64
18 Sb	7.20E+00	1.20E+00	2.84E+00	1.04E+00	.37
19 Sc	7.20E-01	4.00E-02	2.22E-01	1.54E-01	.70
20 Se	1.90E+00	1.60E-01	7.41E-01	3.80E-01	.51
21 Sm	2.20E-01	0.00E-01	6.29E-02	4.54E-02	.72
22 Th	3.60E-01	2.00E-02	8.70E-02	7.14E-02	.82
23 Ti	1.90E+02	1.40E+01	6.49E+01	3.59E+01	.55
24 V	1.10E+01	1.80E+00	5.27E+00	1.75E+00	.33
25 W	4.00E+00	5.00E-02	1.22E+00	1.13E+00	.93
26 Zn	1.60E+02	3.90E+01	7.88E+01	2.51E+01	.32

Appendix 6 Correlation matrix (Sendai)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br			1.00										
Ca	.90			1.00									
Cd	.57			.52	1.00								
Ce	.64			.55	.40	1.00							
Co	.73			.64		.34	1.00						
Cr		.41						1.00					
Cs	.53			.42		.53	.42		1.00				
Cu						.34				1.00			
Fe	.88			.74	.49	.55	.79		.56		1.00		
K	.38					.40					.37	1.00	
La	.52			.42		.68			.49		.50	.35	1.00
Mn	.68		.36	.50	.37	.61	.55	.43	.48		.67	.38	.62
Na	.48			.35		.45			.44		.49		.43
Ni					.54								
Pb													
Sb		.36											
Sc	.92			.80	.52	.54	.84		.52		.94		.50
Se													
Sm	.79			.69	.37	.53	.69		.59		.82		.56
Th	.71			.59	.34	.68	.63		.57		.73	.35	.67
Ti	.87			.80	.52	.61	.64		.53		.75	.35	.45
V	.53			.37		.37		.37	.35		.47		.42
W	.66			.65	.35		.79				.67		
Zn	.42		.43				.43	.36	.42		.47		.36

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na	.50	1.00											
Ni			1.00										
Pb				1.00									
Sb					1.00								
Sc	.61	.46				1.00							
Se							1.00						
Sm	.59	.52				.81		1.00					
Th	.70	.55				.73		.77	1.00				
Ti	.56	.38				.82		.71	.59	1.00			
V	.73	.49				.38		.37	.45		1.00		
W						.78		.53	.44	.63		1.00	
Zn	.64			.34	.42				.36	.40	.52		1.00

Appendix 7 Rotated factor loadings (Sendai)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	6.52	4.06	2.04	1.84	1.73	1.70	
W	0.91						.88
Co	0.90						.88
Sc	0.89						.95
Fe	0.81						.90
Al	0.79						.94
Ca	0.76						.80
Ti	0.74						.80
Sm	0.73						.83
Ce		0.78					.82
La		0.73					.78
Na		0.66					.76
Cs		0.65					.62
Th		0.62					.80
Br			0.80				.83
Zn			0.61				.74
V			0.56				.82
Mn		0.51	0.54				.89
Se				0.86			.81
Cr				0.56			.76
As					0.85		.84
Sb					0.68		.78
Ni						0.86	.81
Cd						0.72	.80
Cu							.84
K							.93
Pb							.88

Total Variance = 279.602

Appendix 8 Sample score (Sendai)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	.15	.85	3.27	1.17	-2.06	-.14
5. .	-.44	.63	.46	1.28	-1.55	-.61
6. .	-.60	.53	1.07	.74	-1.11	-.58
7. .	-.45	-.42	2.08	2.31	.60	-.60
8. .	-.68	-.13	.20	.59	-1.69	-.41
9. .	-1.28	1.23	1.17	.28	-1.42	.34
10. .	-1.29	1.46	2.22	-.88	-.46	-.37
11. .	-1.39	1.06	2.03	-2.01	-.29	-.44
12. .	-.43	-.54	2.24	-.60	-1.04	-1.15
53- 1.	1.35	-.73	1.51	-.54	-1.31	-.29
2. .	1.48	-.41	.45	-.03	-.77	-.10
3. .	1.94	.47	.56	-.05	-.32	-.79
4. .	.64	2.11	1.03	.10	.30	1.09
5. .	-.38	-.28	1.23	1.25	-.31	1.70
6. .	-.38	.14	1.46	2.07	.17	.84
7. .	-.12	-.50	.37	1.44	1.41	-.03
8. .	-.73	-.25	.19	.12	.39	.66
9. .	-.37	-.60	-.38	-.59	.89	-.35
10. .	-.62	-1.03	1.36	-1.12	.98	.93
11. .	.63	-.73	2.59	-1.12	-.50	1.45
54- 1.	2.17	.21	-.40	-.32	-.53	-1.55
2. .	1.60	.36	1.10	-.70	-.66	.35
3. .	2.79	-1.26	.60	-.15	-.24	-.86
4. .	.75	3.41	-.83	-1.15	.42	-.01
5. .	.01	.90	-.77	-1.15	.97	-.17
6. .	-.08	-.45	.00	.56	1.06	.24
7. .	.71	-2.06	.25	2.05	1.41	.04
8. .	-.53	-.55	-1.28	.14	1.88	.02
9. .	-.30	-.83	.16	.36	.50	-.90
10. .	-.66	.05	-.10	-.01	.21	.34
11. .	-.82	-.44	.46	-2.03	3.30	.20
12. .	1.05	-.62	2.46	-1.91	1.43	.02
55- 1.	1.42	-.55	-.24	-1.43	.55	-.05
2. .	1.74	-1.52	1.07	-.66	-.30	.56
3. .	.88	-.82	-1.51	1.03	.71	.54
4. .	.39	4.48	-.03	.00	2.79	-1.22
5. .	.02	1.98	.68	1.44	1.02	.42
6. .	-.30	-.07	-.03	2.78	2.00	-1.23
7. .	-.29	-1.69	.57	.59	-.54	-.51
8. .	-.57	-1.06	.12	-.51	-.05	-.81
9. .	-.67	-.54	.38	.86	1.01	-.57
10. .	-.24	-.93	.87	-.28	1.25	.17
11. .	-.55	-.65	.82	-.08	2.53	-.39
12. .	.84	-.39	.03	-.87	.00	-.61

Appendix 8 Continued

56-	1.	3.07	-.16	-.50	.58	-.49	-1.26
	2.	2.95	.30	-.42	.88	.04	-1.00
	3.	2.27	.70	-.02	1.21	2.06	-1.20
	4.	-.05	-.56	-.41	1.30	1.57	.96
	5.	.28	1.14	-1.61	.76	-1.35	1.09
	6.	-.89	.12	-.11	.88	-.20	-.93
	7.	-.68	-.98	-.05	2.80	-.33	-.28
	8.	-1.04	.54	-1.06	.63	-.96	.26
	9.	-.53	-.60	-.62	1.50	-1.16	-.78
	10.	-1.00	-.15	-1.10	1.46	.10	1.41
	11.	-.73	-.74	.07	-.87	-1.10	.34
	12.	1.18	-.08	-.54	-.39	.24	3.51
57-	1.	1.03	.14	-.29	-.47	-.08	4.19
	2.	1.23	-.42	-1.13	1.08	-.28	3.31
	3.	.26	.56	-.26	-.28	-.53	3.11
	4.	-.68	.33	-.57	-.22	-.39	.02
	5.	-.05	2.54	-1.07	.42	-.02	-.94
	6.	-.65	-.16	-.87	.12	.92	-.10
	7.	-.84	-.44	-.74	-.02	-.79	-.43
	8.	-.84	-.24	-.72	-.15	-.37	-.24
	9.	-1.08	.00	-.04	-.08	.14	1.24
	10.	-.94	.30	-.43	-.42	.30	-.29
	11.	-.79	.23	-.47	-1.23	-.33	.35
	12.	.04	-.68	.05	-1.20	.43	.26
58-	1.	1.22	.12	-1.04	-.32	-1.09	.06
	2.	.88	-.08	-.88	-.84	-1.27	-.96
	3.	.57	.66	-.56	-.74	-.38	-.27
	4.	-.53	2.04	-.06	.81	-.62	.48
	5.	-.79	.92	-.36	.45	-1.23	.31
	6.	-.81	-.19	-.52	-.21	-1.31	-.45
	7.	-.39	-.67	-.14	-.37	-.55	-.59
	8.	-1.06	.42	-.31	-.26	-.60	.06
	9.	-.93	-.39	-.76	-.50	-.65	-.25
	10.	-.87	.19	-.21	-1.13	.19	-.30
	11.	-.93	-.06	-.71	-1.43	.47	.28
	12.	.31	-.09	-.31	-.47	-.42	-.26
59-	1.	.41	-.75	-1.23	-.89	-.50	-.64
	2.	.20	.17	-1.41	-.63	-.84	-.79
	3.	1.14	1.12	-.77	-.22	-.92	-.12
	4.	-.49	.56	.57	-.35	.05	.20
	5.	-.61	.05	-.20	-.43	.11	-.91
	6.	-.74	-.34	.30	.42	-.56	-.62
	7.	-.70	-.87	-.77	.00	-.95	-.90
	8.	-.93	.31	-.61	.47	.53	.39
	9.	-.90	-.99	-.61	-1.03	.23	.86
	10.	-.70	-.65	-.80	-1.10	.36	-1.15
	11.	-.74	-.39	-.59	-.83	.06	-.31
	12.	-.53	-1.08	-.91	-.99	.28	-.78
60-	1.	-.21	-.86	-1.21	-.59	-.31	-.47
	2.	.10	-1.00	-2.01	.55	-.81	-.25
	3.	.16	.35	-.53	-.62	.74	-.40

Appendix 9 Fundamental statistics (Niigata)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	2.40E+03	8.80E+01	5.44E+02	3.74E+02	.69
2 As	6.70E+01	5.10E+00	1.86E+01	9.91E+00	.53
3 Br	2.00E+01	2.20E+00	1.07E+01	3.79E+00	.35
4 Ca	2.20E+03	1.20E+02	4.64E+02	3.15E+02	.68
5 Cd	1.40E+01	1.00E-01	4.09E+00	2.87E+00	.70
6 Ce	2.70E+00	1.90E-01	7.13E-01	4.79E-01	.67
7 Co	1.10E+00	1.00E-01	4.62E-01	2.13E-01	.46
8 Cr	7.80E+01	1.00E+00	1.38E+01	1.05E+01	.76
9 Cs	4.90E-01	4.00E-02	1.46E-01	1.00E-01	.69
10 Cu	5.30E+01	5.00E+00	1.58E+01	9.58E+00	.61
11 Fe	1.80E+03	8.00E+01	5.90E+02	3.28E+02	.56
12 K	1.70E+03	1.00E+02	5.66E+02	2.69E+02	.48
13 La	1.40E+00	1.00E-01	3.77E-01	2.41E-01	.64
14 Mn	2.30E+02	1.40E+01	9.45E+01	3.75E+01	.40
15 Na	1.80E+03	4.20E+02	9.95E+02	2.97E+02	.30
16 Ni	3.10E+01	2.00E+00	8.36E+00	4.11E+00	.49
17 Pb	4.30E+02	2.00E+01	1.19E+02	7.27E+01	.61
18 Sb	1.40E+01	3.20E-01	3.63E+00	2.68E+00	.74
19 Sc	4.30E-01	1.50E-02	1.09E-01	8.72E-02	.80
20 Se	3.20E+00	1.00E-01	7.67E-01	5.69E-01	.74
21 Sm	6.80E-01	0.00E-01	5.74E-02	7.58E-02	1.32
22 Th	4.60E-01	2.00E-02	1.08E-01	8.47E-02	.79
23 Ti	1.30E+02	2.00E+00	4.38E+01	2.58E+01	.59
24 V	1.40E+01	4.60E+00	8.04E+00	1.95E+00	.24
25 W	2.60E+00	5.00E-02	6.78E-01	4.50E-01	.66
26 Zn	9.40E+02	8.20E+01	2.67E+02	1.45E+02	.54

Appendix 10 Correlation matrix (Niigata)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br			1.00										
Ca	.77			1.00									
Cd	.36				1.00								
Ce	.74			.57		1.00							
Co	.49					.35	1.00						
Cr								1.00					
Cs	.59			.46	.57	.41	.38		1.00				
Cu					.50					1.00			
Fe	.81			.63		.61	.57		.60		1.00		
K	.43	.36		.34		.35	.37		.41		.40	1.00	
La	.53			.41		.49	.44				.53		1.00
Mn	.52			.45	.37				.40		.49	.39	
Na	.35	.39	.45	.42					.42		.36	.56	
Ni								.61					
Pb		.41			.50								
Sb		.35						.40					
Sc	.91			.69		.77	.56		.62		.87	.40	.54
Se					.54					.35			
Sm	.44			.43							.39		
Th	.86			.63	.39	.69	.52		.62		.82	.41	.50
Ti	.71			.62		.48			.50		.63		.34
V	.48	.54			.60		.36		.50	.37	.56	.48	
W							.35						
Zn		.50			.70					.51	.36	.36	

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na		1.00											
Ni			1.00										
Pb				1.00									
Sb			.41		1.00								
Sc	.46	.35				1.00							
Se				.38			1.00						
Sm								1.00					
Th	.45	.43				.87	.40	.36	1.00				
Ti	.48	.34				.71		.37	.68	1.00			
V	.35	.49		.47		.40	.56		.52		1.00		
W		.35										1.00	
Zn		.40		.60			.59		.36		.72		1.00

Appendix 11 Rotated factor loadings (Niigata)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	6.76	3.79	2.20	2.01	1.35	1.34	
Sc	0.94						.93
Al	0.91						.92
Th	0.86						.85
Fe	0.83						.86
Ce	0.81						.73
Ca	0.75						.73
Ti	0.73						.78
La	0.67						.74
Cs	0.58						.80
Co	0.52						.77
Zn		0.84					.84
Cd		0.82					.82
Se		0.77					.76
V		0.67					.79
Cu		0.66					.77
Pb		0.58					.84
Br			0.78				.77
Na			0.73				.83
K			0.67				.67
Ni				0.87			.82
Cr				0.85			.80
As					0.75		.81
Sb						0.82	.90
Mn							.74
Sm							.82
W							.80

Total Variance = 274.577

Appendix 12 Sample score (Niigata)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	2.36	-.86	1.68	1.33	1.36	-1.10
5.	1.48	-1.02	-.27	-1.23	-.66	.45
6.	.38	-.43	-1.22	.54	.00	-1.05
7.	.16	-.94	-.72	.03	.86	-.23
8.	-.18	-.38	.07	2.71	.73	-1.19
9.	-.74	-.59	-.21	.97	-.62	-1.13
10.	-.77	-.08	-.12	.57	.01	-.97
11.	-.92	-.47	-.14	-.04	.10	-.96
12.	-.85	-.38	.11	.19	.69	-.85
53- 1.	-1.06	-.77	-.13	-.83	-.24	-.64
2.	-1.05	-.85	-.34	-.91	-.65	-.51
3.	.38	-.70	1.37	-.31	-.45	-.72
4.	2.71	-1.66	1.24	.05	.01	-1.36
5.	.67	-.51	-.10	.14	-.02	-.63
7.	.04	-.11	-.06	.58	-1.33	-.73
8.	-.01	-.76	.08	.27	.37	-.92
9.	-.47	-.76	.92	.94	-1.01	-.77
10.	-.56	-.85	.02	1.71	.47	-1.04
11.	-.55	-.32	.84	-.36	-.30	-.18
12.	-.32	.02	.76	.40	.57	-1.08
54- 1.	-.50	-.83	.34	-.38	.61	-1.05
2.	.28	-.83	.00	-.36	.04	.11
3.	-.26	-.92	-.05	-.89	.05	-.58
4.	3.01	-1.74	-.28	-.77	-.05	.30
5.	1.25	-.86	-1.14	-.11	.87	.02
6.	.21	-.53	-1.46	-1.31	.50	.28
7.	-.40	.08	-1.89	-1.11	.41	.04
8.	-.52	-.12	-1.11	-.09	.77	-.37
9.	-.63	-.18	-.73	-.80	-.09	-.74
10.	-1.18	-.05	.44	.01	.93	-.79
11.	-.93	.28	-.35	-.45	.19	-.13
12.	-.53	-.33	-.05	-.16	1.49	.23
55- 2.	-1.22	-.72	-.21	-.14	-.53	-.95
3.	-.11	-.02	-.92	-.93	.69	.16
4.	2.97	.71	.38	.37	2.42	-1.05
5.	2.38	-.35	-.87	-.13	.94	-.31
6.	.65	.49	-1.18	-.74	.90	-.11
7.	-.40	.08	-1.60	.48	.16	-.55
8.	-.11	.07	-1.21	.37	-.11	-.37
9.	-.41	1.34	.04	.05	.43	-1.66
10.	-.56	-.04	-.64	.88	.35	-1.11
11.	-.77	1.00	-.76	-.01	.96	-.18
12.	-.82	-.14	-.90	-.56	.49	-.61

Appendix 12 Continued

56-	1.	-1.08	-.98	-1.44	-1.25	-.05	-.69
	2.	-.19	-.02	.95	.30	1.24	-1.29
	3.	.38	.50	.62	-.17	-.39	-.20
	4.	.47	3.83	.84	.84	3.16	-.58
	5.	3.07	1.55	.74	-.22	-.84	-.50
	6.	1.23	2.39	-1.11	-.65	.07	2.18
	7.	-.53	4.09	-1.08	-1.41	-.46	.39
	8.	.47	3.18	.10	-.77	-.15	-.76
	9.	-.76	2.85	-.32	.65	-.62	-.30
	10.	-.69	1.23	4.09	-.36	-.98	.13
	11.	-.52	.11	.80	-1.72	.71	.38
	12.	-.60	.92	1.73	-1.61	2.22	.51
57-	1.	-.58	-.10	2.59	-1.20	.04	-.03
	2.	-.28	.00	1.13	-1.28	.41	.02
	3.	.02	.13	1.85	-.87	-.72	.14
	4.	.87	-.06	.49	.08	-.42	-.22
	5.	3.00	-.17	-.56	-.33	-.95	.61
	6.	.36	-.12	-.53	-.28	-.89	.33
	7.	-.45	1.73	-1.23	1.45	-1.85	-1.28
	8.	-.21	-.33	-.98	.29	-.60	-.74
	9.	-.42	-.06	.28	-.11	-.78	-.51
	10.	-.15	.11	1.10	.14	-.96	.25
	11.	-.25	-.36	.94	-.10	.15	.23
	12.	-.38	.19	1.26	-.45	-.11	.12
58-	1.	-.43	-.24	.24	-.50	-.71	-.43
	2.	-.41	.22	-.05	-.96	-.70	-.03
	3.	-.27	-.04	-.18	-.52	-.25	.03
	4.	.66	1.16	1.04	.54	-2.43	.89
	5.	1.09	.73	.14	-.06	-1.49	.48
	6.	-.13	-.24	-1.11	-.50	-.73	.44
	7.	-.49	.76	-1.51	.94	.54	-.15
	8.	-.50	-.44	-.79	-.67	.33	1.14
	9.	-.61	-.12	-.32	.39	.56	1.50
	10.	-.55	-.06	-.06	5.55	1.25	2.14
	11.	-.76	.03	-.37	.00	1.68	3.00
	12.	-1.00	-.64	.85	-1.02	2.45	3.20
59-	1.	-.66	-.37	.49	-.47	-1.01	2.59
	3.	-.31	-.62	-.50	.09	-.08	.91
	4.	1.63	-.28	-.04	1.26	-.72	2.53
	5.	.62	-.08	-1.14	.10	-1.11	1.97
	6.	.22	-.35	-1.39	-.35	-.89	1.15
	7.	-.62	-.54	-.82	.14	-.12	.45
	8.	.85	-.41	-1.16	.98	-.20	.57
	9.	-.65	.59	.14	2.27	-3.00	.15
	10.	-.59	-.73	1.55	.60	-.96	1.15
	11.	-.13	-.93	1.26	1.14	1.17	1.40
	12.	-.67	-.97	.61	.74	.50	1.45
60-	1.	-1.00	-.66	.54	-.55	-.75	-.34
	2.	-.41	-.25	.56	-.22	-1.50	.43
	3.	.31	-.04	.16	.16	-1.38	.20

Appendix 13 Fundamental statistics (Tokyo)

Tokyo

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	1.40E+03	9.30E+01	5.13E+02	2.75E+02	.54
2 As	7.20E+00	1.60E+00	4.07E+00	1.28E+00	.32
3 Br	5.20E+01	4.40E+00	1.87E+01	7.97E+00	.43
4 Ca	1.60E+03	5.00E+01	4.76E+02	3.28E+02	.69
5 Cd	1.30E+01	7.00E-01	5.63E+00	2.65E+00	.47
6 Ce	3.90E+00	2.50E-01	1.14E+00	5.40E-01	.48
7 Co	1.50E+00	1.20E-01	4.46E-01	2.36E-01	.53
8 Cr	7.00E+01	1.40E+00	7.63E+00	7.00E+00	.92
9 Cs	3.30E-01	5.00E-02	1.31E-01	7.04E-02	.54
10 Cu	6.70E+01	5.00E+00	2.90E+01	1.05E+01	.36
11 Fe	1.90E+03	1.30E+02	6.93E+02	3.29E+02	.48
12 K	1.30E+03	1.90E+02	5.68E+02	2.30E+02	.41
13 La	1.80E+00	1.60E-01	6.68E-01	2.82E-01	.42
14 Mn	1.20E+02	1.90E+01	4.93E+01	2.25E+01	.46
15 Na	1.70E+03	2.30E+02	6.93E+02	2.78E+02	.40
16 Ni	2.40E+01	1.80E+00	6.17E+00	3.30E+00	.53
17 Pb	7.50E+02	1.00E+01	1.54E+02	1.25E+02	.81
18 Sb	2.50E+01	3.40E+00	9.34E+00	4.22E+00	.45
19 Sc	4.30E-01	1.80E-02	1.14E-01	7.11E-02	.62
20 Se	6.50E+00	1.20E+00	2.64E+00	9.69E-01	.37
21 Sm	2.10E-01	1.70E-02	6.75E-02	3.86E-02	.57
22 Th	2.60E-01	2.00E-02	7.62E-02	5.04E-02	.66
23 Ti	1.20E+02	8.00E+00	4.71E+01	2.69E+01	.57
24 V	2.20E+01	6.20E+00	1.14E+01	3.06E+00	.27
25 W	4.30E+00	2.00E-01	1.02E+00	6.33E-01	.62
26 Zn	6.40E+02	9.10E+01	2.88E+02	1.16E+02	.40

Appendix 14 Correlation matrix (Tokyo)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br		.43	1.00										
Ca	.86		.40	1.00									
Cd			.53		1.00								
Ce	.53	.35	.39	.56	.34	1.00							
Co	.43	.37	.53	.38		.45	1.00						
Cr								1.00					
Cs	.36								1.00				
Cu			.60	.39	.48	.40				1.00			
Fe	.72	.40		.62		.57	.65		.33		1.00		
K		.61	.53	.39	.41		.50			.48	.45	1.00	
La		.48			.36	.50				.41	.35	.42	1.00
Mn	.35	.46	.64	.51	.64	.40	.39			.67	.40	.55	.48
Na	.57	.37		.53		.34	.36				.58	.38	
Ni					.43	.40				.42	.37	.41	
Pb		.58	.49			.55	.41				.39	.37	
Sb		.55	.64	.45	.62	.42	.38			.59	.37	.64	.42
Sc	.91			.77		.55	.52		.39		.82	.35	
Se					.34								
Sm	.60	.54	.54	.52		.71	.56		.44	.37	.63	.50	.51
Th	.65			.58		.58	.40		.53		.53		
Ti	.82		.45	.74		.44	.36			.37	.68		
V	.38	.43	.59	.47	.36	.55	.41			.68	.38	.47	.45
W													
Zn		.37	.58	.38	.65	.36		.40		.65	.37	.47	.35

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na		1.00											
Ni	.49		1.00										
Pb	.35		.34	1.00									
Sb	.82		.48	.48	1.00								
Sc		.53				1.00							
Se							1.00						
Sm	.35	.36	.42	.65	.36	.68		1.00					
Th	.36					.61		.53	1.00				
Ti	.44	.50	.37		.36	.79		.58	.46	1.00			
V	.55	.39	.62	.50	.53			.65	.39	.44	1.00		
W								.37			.45	1.00	
Zn	.85		.48		.76		.36			.37	.50		1.00

Appendix 15 Rotated factor loadings (Tokyo)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	5.45	4.95	2.55	2.28	1.57	1.56	
Al	0.94						.95
Sc	0.91						.92
Ca	0.83						.86
Ti	0.81						.79
Fe	0.76						.83
Na	0.65						.76
Th	0.56				0.58		.74
Zn		0.84					.86
Mn		0.84					.86
Sb		0.79					.82
Cd		0.78					.80
Cu		0.73					.79
Br		0.72					.79
As			0.81				.83
K			0.62				.71
Pb			0.55				.73
Ce				0.70			.83
La				0.58			.66
Ni				0.53			.60
Sm				0.52			.88
V				0.51		0.54	.87
Cs					0.82		.79
W						0.83	.82
Se							.87
Co							.75
Cr							.71

Total Variance = 249.648

Appendix 16 Sample score (Tokyo)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	-.08	-1.17	-1.25	1.74	-.75	-.39
6.	-1.08	-.90	-1.05	-.09	1.31	-.30
7.	-1.32	-.99	-.31	.55	.31	-.18
8.	-1.26	-.78	-.72	-.28	-.65	.26
9.	-1.10	-1.43	.10	.05	-.56	.27
10.	-1.81	-.43	1.16	.64	.75	-.41
11.	-1.64	-.29	.38	1.87	-.21	.09
12.	-2.06	1.61	1.88	2.27	.29	.62
53- 1.	-1.77	-.96	.94	2.75	-.34	-.84
2.	-1.10	-.57	.48	.01	.81	-.10
3.	-1.40	-.86	-.05	-.61	.36	-.54
4.	1.81	-.84	.70	3.31	2.09	.34
5.	.84	-.89	1.95	1.91	-.73	1.34
6.	.91	-1.03	-1.12	-.76	-.87	1.05
7.	.88	-.84	.58	.60	.28	4.83
8.	1.56	-1.31	1.54	-.65	1.20	.55
9.	.32	-.23	1.47	-.43	1.26	.59
10.	-.47	.73	2.30	1.64	2.45	.22
11.	1.48	1.65	-.11	.98	-1.13	1.11
12.	.55	3.17	-.05	.60	1.49	2.39
54- 1.	.41	.11	-1.06	.82	1.67	.85
2.	.45	.53	.31	-1.28	2.14	-.48
3.	1.37	.03	-.29	-.07	2.24	-1.21
4.	3.83	-1.23	.34	.49	.76	-2.35
5.	1.58	-1.46	1.08	.99	1.17	-1.58
6.	1.42	-1.38	.44	-.86	-1.12	-.38
7.	-.25	-.87	.32	-.69	.44	1.26
8.	.47	-.40	1.27	.13	-1.69	-.45
9.	.39	-.42	.65	-.35	-1.39	.84
10.	.35	-.03	.79	.09	-.27	-.86
11.	.27	1.74	1.74	-1.71	-.73	.14
12.	-.74	2.15	-.18	3.41	-1.42	-1.21
55- 1.	-.73	.25	-.77	-1.20	.18	-.34
2.	-.84	-.17	-.19	-.45	.66	-.46
3.	-.75	.79	-.47	-1.14	.49	.29
5.	.32	-1.09	.00	.71	.54	-.75
6.	-.74	-.95	.31	-.09	.21	3.56
7.	-.90	.03	1.25	-.51	.86	.08
8.	-.15	-.45	2.23	-.90	-.68	-.07
9.	.18	-.59	1.92	-1.27	-.58	-.02
10.	-.19	-.23	.74	.68	-.15	-.74
11.	-.28	1.07	1.05	.11	1.11	.09
12.	-.03	.92	.95	-.40	-.36	-.52

Appendix 16 Continued

56-	1.	-.20	-.38	-.83	-.52	.83	-.59
	2.	.33	.27	-.35	.05	.23	-.90
	3.	.05	-.74	1.10	-1.63	1.89	.09
	4.	-.42	-.21	.04	.83	-.74	-1.46
	5.	.66	-.77	-1.17	-.39	1.97	-.47
	6.	-.49	-.42	.97	.96	-1.81	-1.51
	7.	-.26	-.63	-.69	-.68	-.67	-.48
	8.	-.38	-.61	-.43	-.94	-.49	-.69
	9.	-.82	-.22	-.24	-1.21	.58	-.58
	10.	-1.04	.14	-.61	-.98	.94	-.43
	11.	-.61	1.91	-1.52	.11	-.24	.27
	12.	-1.14	2.24	-.31	-.20	-.52	-1.19
57-	1.	-1.11	.15	-.92	-.87	-.02	-.66
	2.	-1.00	-.01	-.60	-1.09	.22	-.17
	3.	-1.09	-.39	-1.18	-.28	.12	-.65
	4.	-1.05	-.72	-1.16	.11	.05	-.09
	5.	-.15	-.95	-.98	.24	.23	.92
	6.	-1.31	.02	-1.03	.47	-.17	.34
	7.	-1.24	-.38	-.98	-.07	-.24	.36
	8.	-1.08	-.85	-.56	-.49	.03	1.82
	9.	-.93	-.11	-.77	-.41	-.42	.13
	10.	.36	.31	-1.01	.07	-.42	.09
	11.	.61	1.43	-.16	.01	-1.25	.41
	12.	.95	2.84	-1.75	.04	1.03	1.77
58-	1.	.06	.74	-1.03	-.22	1.06	-.53
	2.	.93	-.11	-1.52	-.15	.87	-.13
	3.	.05	.24	-2.04	1.43	1.79	-.85
	4.	1.16	-.48	-.71	1.51	-1.38	.43
	5.	2.63	-.27	-1.37	.56	-2.48	.65
	6.	.52	-.82	-.32	.13	-.76	-.45
	7.	-.39	.12	-.22	.21	-.93	.85
	8.	.07	-.57	.26	-.86	-1.24	.85
	9.	.01	.29	-.59	.25	-1.58	.23
	10.	.49	.55	-.41	-.40	-1.02	.18
	11.	.25	.94	-.24	.17	.13	-.71
	12.	.55	1.02	-.64	-.29	-.40	.17
59-	1.	.56	.97	-.92	.26	-.84	-.83
	2.	1.61	.76	-.98	-.76	.10	-.29
	3.	1.47	.32	-.96	.27	.12	-1.12
	4.	.66	.68	-.42	-.32	-.39	.14
	5.	.06	-.58	-.51	.36	-.87	-.16
	6.	-.45	-.67	-.19	-.27	-.89	-.14
	7.	-.31	-.73	-.06	-.48	-.66	.56
	8.	.15	-1.37	-.46	-.96	-.43	.97
	9.	-.22	.07	.98	-.38	-1.33	-.58
	10.	.17	.23	1.19	-1.07	-.51	-1.16
	11.	.66	1.84	1.59	-.41	-.47	-.03
	12.	-.13	2.64	1.91	-1.57	-.33	-1.06
60-	1.	.94	.32	-.28	-.43	.28	-.27
	2.	.61	-.35	.27	-1.17	-.04	.21
	3.	.52	.33	1.60	-1.22	-.40	.11

Appendix 17 Fundamental statistics (Kawasaki)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	1.60E+03	2.20E+02	6.64E+02	2.55E+02	.38
2 As	1.40E+01	1.70E+00	5.09E+00	2.02E+00	.40
3 Br	7.00E+01	1.00E+01	2.32E+01	1.01E+01	.43
4 Ca	1.70E+03	2.40E+02	7.84E+02	2.60E+02	.33
5 Cd	2.30E+01	3.00E+00	7.05E+00	3.44E+00	.49
6 Ce	3.70E+00	7.20E-01	1.81E+00	7.01E-01	.39
7 Co	2.10E+00	2.90E-01	9.34E-01	3.93E-01	.42
8 Cr	5.80E+01	1.10E+01	2.21E+01	7.79E+00	.35
9 Cs	7.10E-01	5.00E-02	1.66E-01	9.84E-02	.59
10 Cu	5.00E+02	1.90E+01	1.39E+02	9.71E+01	.70
11 Fe	2.90E+03	2.00E+02	1.38E+03	4.95E+02	.36
12 K	1.30E+03	1.90E+02	5.51E+02	2.43E+02	.44
13 La	3.20E+00	1.00E-01	1.20E+00	6.56E-01	.55
14 Mn	2.00E+02	4.60E+01	8.84E+01	3.08E+01	.35
15 Na	1.70E+03	4.50E+02	9.84E+02	2.56E+02	.26
16 Ni	3.00E+01	3.00E+00	1.53E+01	5.18E+00	.34
17 Pb	6.70E+02	4.00E+01	1.73E+02	1.03E+02	.60
18 Sb	3.00E+01	3.50E+00	1.03E+01	4.89E+00	.48
19 Sc	6.10E-01	4.20E-02	1.48E-01	7.71E-02	.52
20 Se	1.40E+01	1.40E+00	4.12E+00	2.35E+00	.57
21 Sm	2.10E-01	3.00E-02	9.11E-02	3.79E-02	.42
22 Th	3.80E-01	2.00E-02	8.97E-02	5.86E-02	.65
23 Ti	1.40E+02	1.50E+01	6.55E+01	2.75E+01	.42
24 V	3.00E+01	1.10E+01	1.77E+01	4.14E+00	.23
25 W	5.60E+00	5.00E-01	2.01E+00	9.73E-01	.48
26 Zn	8.70E+02	8.70E+01	3.75E+02	1.71E+02	.45

Appendix 18 Correlation matrix (Kawasaki)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br			1.00										
Ca	.61			1.00									
Cd			.34		1.00								
Ce	.35		.44		.35	1.00							
Co		.38					1.00						
Cr								1.00					
Cs									1.00				
Cu										1.00			
Fe	.43						.55	.47		.47	1.00		
K		.36	.39									1.00	
La			.46			.58							1.00
Mn		.60					.39			.38	.46		
Na		.38								.35			
Ni													
Pb		.34					.59						
Sb			.52	.37	.50	.38						.59	
Sc	.81			.59			.39		.35		.63		
Se		.56					.41			.52	.43		
Sm	.53		.49	.37		.67					.34		.73
Th	.48					.43							.41
Ti	.65	.48		.50									
V		.48											
W			.41		.34		.58				.38		
Zn			.45		.74		.41					.39	

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na		1.00											
Ni			1.00										
Pb	.34			1.00									
Sb					1.00								
Sc						1.00							
Se	.55						1.00						
Sm					.34	.49		1.00					
Th						.40		.56	1.00				
Ti	.42				.37	.55				1.00			
V	.56										1.00		
W					.56			.43				1.00	
Zn				.36	.73	.33						.56	1.00

Appendix 19 Rotated factor loadings (Kwasaki)

Factor	1	2	3	4	5	6	7	Communality
Variance	3.39	3.29	3.13	2.76	2.16	2.12	1.48	
Zn	0.83							.89
Cd	0.80							.74
Sb	0.77							.80
Br	0.64							.75
W	0.56							.76
Al		0.88						.90
Sc		0.82						.90
Ca		0.75						.70
Ti		0.74						.76
Sm			0.80					.89
Ce			0.79					.83
La			0.77					.81
Th			0.66					.76
As				0.79				.79
V				0.74				.80
Mn				0.65				.74
K				0.57				.76
Cu					0.88			.81
Se					0.71			.79
Co						0.77		.82
Pb						0.67		.80
Cr							0.86	.89
Fe							0.59	.86
Cs								.74
Na								.73
Ni								.84

Appendix 20 Sample score (Kawasaki)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	-1.53	1.09	.19	3.03	1.32	.90
5.	-1.37	1.55	-.97	2.82	.86	.01
6.	-.91	.08	-1.13	1.67	-.36	-.34
7.	-.72	.03	-1.05	2.43	1.38	-.34
8.	-.95	-1.06	-1.12	2.22	.03	.46
9.	-1.08	.06	-1.28	1.08	1.43	-.49
10.	-.35	-1.05	-.98	.88	-1.03	1.49
11.	.06	-.74	-.45	.80	.06	1.20
12.	2.02	.18	-.44	1.86	-.42	2.61
53- 1.	.63	.53	-.69	1.28	.50	1.65
2.	-.48	.61	-.84	.49	-1.21	1.43
4.	-1.87	-.14	.36	.19	-.96	1.22
5.	-1.42	-.80	-.93	-.47	-.10	.72
6.	-1.05	-.31	-1.27	-.19	2.26	.21
7.	-1.38	-.29	-.78	.00	.37	-.36
8.	-1.39	-.55	-.28	-.46	1.30	.46
9.	-.52	-.70	-.97	-.08	-.96	1.77
10.	-.11	-.56	-.71	.55	-1.22	1.78
11.	.16	.07	-.76	-.24	-.97	.79
12.	.79	.28	-.65	.36	-.34	1.79
54- 1.	.11	.54	-.43	-.43	.16	1.28
2.	-.77	.01	-.96	-.83	-.73	1.02
3.	-1.37	1.97	-.09	-1.00	-.72	.69
4.	-1.04	4.88	-.14	-1.62	.68	.36
5.	-.44	.59	-.51	-.77	.37	-.06
6.	-.39	1.57	-1.27	-1.03	3.70	-.25
7.	-.04	-.22	-.58	-1.41	1.16	.34
8.	-.03	-.76	-.97	-1.21	1.43	1.22
9.	.03	-.09	-1.44	-.47	.67	.62
10.	1.18	-1.11	-1.29	.69	.04	-.17
11.	2.01	-.09	-1.20	1.10	-.44	-.72
12.	3.27	.60	-.73	1.26	-.62	-.64
55- 1.	2.47	.65	-1.18	.77	1.41	-1.73
3.	.52	.17	-.35	.72	-.52	-.29
5.	.73	-.89	2.87	.93	.71	-.29
6.	.11	-.60	2.35	.21	3.12	-.48
7.	.62	-1.09	.96	.04	1.56	-.23
8.	-.71	-1.17	-.46	-.84	-.04	.19
9.	-.38	-.91	.15	.73	.92	.65
10.	-.28	-.92	1.29	-.22	.59	1.81
11.	1.48	.74	.50	1.00	-.56	.11
12.	.36	-1.08	1.96	-.46	-.44	4.13

Appendix 20 Continued

56-	1.	.27	1.25	.58	-.81	-1.03	.33
	2.	.18	.91	.41	-.19	-.41	.54
	3.	-.67	.98	2.54	.45	-1.41	.95
	4.	.50	1.06	-.73	1.02	.66	-.91
	5.	-.27	1.60	1.22	.36	1.72	.11
	6.	.36	-.74	.38	-.59	.07	.33
	7.	.08	-.94	.56	-1.27	2.75	-.21
	8.	-.47	-.65	.20	-1.04	.57	-.54
	9.	-.15	-.88	.05	-.75	1.30	-.59
	10.	.65	-.53	-.08	-1.02	-.24	.16
	11.	2.60	.54	.05	-1.00	.69	.06
	12.	2.57	.78	.88	-1.64	-.04	1.30
57-	1.	1.17	-.09	-.46	-1.50	-.29	.37
	2.	1.20	.10	-.68	-.33	-.32	-.19
	3.	1.01	-.21	1.00	-1.06	1.33	-.09
	4.	-.43	-.66	.23	-.30	-.44	-.93
	5.	-1.24	1.47	2.59	-.14	-.11	-.17
	6.	-.06	-.97	1.19	.25	-.52	-.69
	7.	-.29	-1.20	.55	-.52	.07	-.85
	8.	-1.08	-1.20	.28	.10	-.35	-.89
	9.	-.33	-1.53	-.55	-.77	-.16	-.32
	10.	-.18	-.53	-.13	.14	-.79	-.77
	11.	1.04	-.42	1.34	-.34	.02	1.29
	12.	1.58	1.02	.81	.65	-.03	-.65
58-	1.	.32	-.22	-.01	-1.13	-.14	-.08
	2.	.02	.18	-.17	-1.39	-.51	-.14
	3.	-.05	-.41	-.42	-.91	-.61	-.78
	4.	-.35	.59	3.37	1.72	-.20	-.92
	5.	-1.24	.87	1.75	.25	-.73	-.70
	6.	-.74	-.15	.38	.29	-.79	-1.00
	7.	.22	-1.37	.51	.40	-.58	-1.08
	8.	-.66	-.93	-.23	-.23	-.67	-1.29
	9.	-.42	-1.33	-.76	.12	-1.18	-1.53
	10.	-.47	-.83	-.11	-1.07	-.64	-.29
	11.	.77	-.54	-.01	-1.00	-.44	-.66
	12.	.31	.46	-.87	-.90	-.22	-.90
59-	1.	-.23	1.04	-.54	-1.46	-1.02	-.59
	2.	-.65	1.51	-1.20	-1.15	-1.32	-1.01
	3.	-.82	1.73	-.17	-1.33	-1.13	-.38
	4.	.38	.68	1.04	.31	-.66	-.62
	5.	-.48	-.35	.66	-.56	-.36	-.92
	6.	-.15	-1.24	-.05	.14	-.33	-1.01
	7.	-.72	-.94	.17	.12	-.60	-1.13
	8.	-.94	-.80	.04	-.49	-.01	-.89
	9.	-.53	-1.10	.84	-.05	-.82	-.27
	10.	-.17	.11	.59	.85	-.90	-.97
	11.	.50	.93	.26	1.30	-1.04	-.90
	12.	2.14	-.32	-.18	.58	-.06	-1.33
60-	1.	.26	.67	-.94	-.14	-1.08	-.98
	2.	-.05	.27	.06	.28	-.95	-.60
	3.	-.26	1.24	.04	.34	-.45	-1.18

Appendix 21 Fundamental statistics (Osaka)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	2.10E+03	2.50E+02	6.21E+02	3.45E+02	.56
2 As	2.80E+01	5.40E+00	1.34E+01	5.15E+00	.38
3 Br	6.30E+01	8.20E+00	2.54E+01	1.13E+01	.44
4 Ca	1.60E+03	1.30E+02	5.86E+02	2.59E+02	.44
5 Cd	1.50E+01	3.40E+00	7.18E+00	2.36E+00	.33
6 Ce	3.40E+00	5.00E-01	1.52E+00	5.61E-01	.37
7 Co	1.80E+00	1.00E-01	5.61E-01	2.59E-01	.46
8 Cr	3.20E+01	4.50E+00	1.00E+01	3.85E+00	.38
9 Cs	7.00E-01	8.00E-02	2.04E-01	9.89E-02	.49
10 Cu	1.00E+02	2.40E+01	4.86E+01	1.47E+01	.30
11 Fe	2.20E+03	5.10E+02	1.03E+03	3.21E+02	.31
12 K	1.40E+03	2.50E+02	6.32E+02	2.22E+02	.35
13 La	1.51E+00	2.00E-01	8.68E-01	3.12E-01	.36
14 Mn	1.10E+02	3.20E+01	5.80E+01	1.51E+01	.26
15 Na	1.60E+03	3.70E+02	9.99E+02	2.22E+02	.22
16 Ni	1.60E+01	2.00E+00	8.73E+00	3.18E+00	.36
17 Pb	4.60E+02	8.00E+01	2.20E+02	9.00E+01	.41
18 Sb	3.10E+01	5.50E+00	1.42E+01	5.36E+00	.38
19 Sc	4.10E-01	4.00E-02	1.07E-01	6.61E-02	.62
20 Se	1.50E+01	2.50E+00	6.12E+00	2.31E+00	.38
21 Sm	2.30E-01	2.80E-02	8.36E-02	3.92E-02	.47
22 Th	4.40E-01	4.00E-02	1.29E-01	7.80E-02	.60
23 Ti	1.50E+02	1.00E+01	6.08E+01	2.78E+01	.46
24 V	2.90E+01	9.50E+00	1.63E+01	3.79E+00	.23
25 W	2.70E+00	4.00E-01	9.90E-01	4.55E-01	.46
26 Zn	7.10E+02	1.90E+02	3.72E+02	1.06E+02	.28

Appendix 22 Correlation matrix (Osaka)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br			1.00										
Ca	.84			1.00									
Cd					1.00								
Ce	.68			.58		1.00							
Co		.48				.45	1.00						
Cr		.34	.51			.34	.58	1.00					
Cs	.46	.40		.40		.42	.60	.55	1.00				
Cu			.44		.52	.37				1.00			
Fe	.71			.58		.61	.71	.39	.60		1.00		
K		.53				.36		.38	.39			1.00	
La	.52	.40	.56	.57		.66	.50	.48	.47		.53	.38	1.00
Mn	.50	.44	.58	.49	.57	.61	.59	.42	.38	.70	.62		.56
Na							.38		.34			.37	
Ni		.35								.38			
Pb		.52			.36		.60			.45	.45		
Sb		.38	.63					.38				.47	.54
Sc	.92			.78		.69	.45		.64		.75	.36	.59
Se			.36		.47		.37		.39	.34	.35		
Sm	.85	.40		.71		.68	.55	.35	.68		.82	.36	.68
Th	.83			.73		.63	.47	.40	.67		.71	.34	.56
Ti	.67			.67		.44			.43		.48		.57
V					.46	.42	.37			.61	.40		
W		.44	.65			.34	.57	.49	.42	.36	.45		.49
Zn		.52	.61		.37	.34	.65	.69	.37	.56	.44		.51

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na		1.00											
Ni	.34		1.00										
Pb	.48	.40	.46	1.00									
Sb					1.00								
Sc	.42	.39				1.00							
Se	.47						1.00						
Sm	.51	.38				.91		1.00					
Th	.49					.90		.82	1.00				
Ti	.41	.34				.63		.65	.56	1.00			
V	.73			.47							1.00		
W	.60				.39		.38	.41	.36			1.00	
Zn	.64		.34	.45	.37		.38				.36	.60	1.00

Appendix 23 Rotated factor loadings (Osaka)

Factor	1	2	3	4	5	6	7	Communality
Variance	6.84	3.76	3.30	2.76	1.91	1.43	1.29	
Al	0.95							.95
Sc	0.94							.96
Ca	0.87							.85
Sm	0.87							.90
Th	0.86							.87
Ti	0.74							.64
Ce	0.71							.72
Fe	0.70							.85
La	0.60			0.55				.81
Cs	0.55							.82
Cu		0.81						.75
V		0.77						.67
Mn		0.69						.90
Ni		0.63						.62
Cd		0.62						.70
Pb		0.62				0.52		.87
Co			0.79					.87
Zn			0.69					.87
Cr			0.66					.82
W			0.60					.79
Sb				0.84				.86
Br				0.83				.90
As					0.79			.83
K					0.75			.77
Se						0.83		.85
Na							0.82	.86

Appendix 24 Sample score (Osaka)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	1.02	2.87	-.18	-.27	1.44	.22
5.	-.24	.43	-.90	-.52	2.65	.39
6.	-.88	.60	-.48	-.84	2.67	.41
7.	-.86	.63	-.55	-.76	2.82	.08
8.	-1.04	-.92	-.95	-1.55	1.20	-.05
9.	-1.21	-.68	-.73	-1.02	1.15	.13
10.	-.48	1.00	-1.44	-.84	2.33	.99
11.	-.99	1.15	.04	-.60	1.09	-.04
12.	-.10	2.63	.13	-.11	1.67	.28
53- 1.	-.88	.32	-.48	-.94	-.03	.90
2.	-.64	.14	-.37	-1.30	.32	.78
3.	.00	-.19	-.18	-1.29	.67	.45
4.	1.67	.64	.23	-1.22	.42	-1.16
5.	.59	.89	.06	-1.15	.13	-1.12
6.	-.48	.64	.40	-1.10	-.67	-1.24
7.	-.51	.37	.35	-1.14	-.61	-.78
8.	-.39	-.56	-.01	-1.30	-.79	-1.74
9.	-.45	1.16	-1.05	-.94	-.76	-.20
10.	-.50	1.17	.58	-.57	-.62	.05
11.	-.57	1.65	.95	-.03	-.60	-.32
12.	.29	4.02	1.53	1.17	-1.36	-.35
54- 1.	.40	1.54	.73	-.71	.38	-.33
2.	.95	.84	.99	-.79	-.63	-1.23
3.	.52	1.16	.75	-.84	-1.00	-.08
4.	4.13	-.40	-.34	-1.33	-.40	-.52
5.	.39	.15	.33	-1.11	-.05	-.44
6.	-.76	-.74	.56	-1.34	-.69	-.83
7.	-.99	.47	.09	-.99	.03	-.57
8.	-.37	-.78	.15	-1.34	-.28	-.75
9.	-.76	.14	-.17	-1.01	.16	-.02
10.	-.76	.67	.28	-.88	.73	-.81
11.	-.55	.11	.58	-.89	-.26	-.19
12.	-.57	1.41	.41	-.48	-.25	.32
55- 1.	-.94	-.35	-.04	-1.35	-.59	.07
2.	-.73	-1.08	-.36	-1.54	-.16	-.08
3.	-.29	.18	-.23	-.87	-.09	.19
4.	2.35	-1.32	-.39	-.64	.18	.32
5.	2.47	-1.07	1.11	-.98	1.87	-1.08
6.	-.37	-.22	1.06	-1.00	-.29	.33
7.	.29	-.60	.60	.07	-.36	-.28
8.	-.69	-1.50	.15	-.39	.75	.23
9.	.30	-.76	.85	.32	.13	-.90
10.	-.78	.06	1.79	.39	-.51	-1.10
11.	-.31	1.77	2.19	1.44	.68	-.34
12.	-.18	-.98	2.22	-.19	-1.17	-.48

Appendix 24 Continued

56-	1.	-.33	-1.47	1.75	-.57	-.40	2.21
	2.	.35	-1.78	3.01	1.26	1.28	1.74
	3.	1.58	-1.50	4.22	-.04	1.90	1.74
	4.	.34	1.19	-.66	-.33	.17	1.20
	5.	3.64	-.68	-.21	-1.16	-.27	2.16
	6.	-.15	.39	.28	.10	-1.18	.78
	7.	-.72	-.80	-.27	-1.03	-1.09	.98
	8.	-.65	-1.29	-.80	.15	.01	.87
	9.	-.65	-1.56	.40	.12	-.31	-.70
	10.	-.60	.51	-.33	.85	-1.08	.54
	11.	-.37	.18	-.17	1.09	-.88	3.96
	12.	-.21	.81	-.20	.94	-.82	1.67
57-	1.	-.48	-.30	-.38	-.08	-.87	3.42
	2.	-.54	.31	-.22	.92	-.30	1.85
	3.	.16	-.15	-.95	.56	-.72	1.62
	4.	-.32	-.06	-.54	.09	-1.33	-.06
	5.	2.61	.09	-1.89	-.04	-1.41	.38
	6.	-.39	.48	-.18	-.14	-1.57	-.21
	7.	-.93	-.56	.73	-.09	-1.10	-.60
	8.	-.93	-.85	.46	.07	-1.28	-.04
	9.	-1.02	-1.11	.32	.09	-1.75	-.73
	10.	-.69	-.40	.41	.79	-1.11	-.11
	11.	.43	-.47	1.06	.82	-.61	-.75
	12.	1.37	1.19	-.44	.65	-1.16	.06
58-	1.	-.17	.67	-.21	.03	-.26	1.19
	2.	.09	-1.14	-.80	-.30	-.67	.92
	3.	.21	-.51	-.75	.41	.09	-.89
	4.	1.04	-.01	-.39	.80	-.64	-1.05
	5.	1.86	-.42	-1.23	.48	-.91	-.52
	6.	.52	-.87	-1.12	.41	.18	-1.09
	7.	.29	.23	-1.18	.60	-1.31	-1.58
	8.	-.50	-1.14	-1.14	-.01	-.27	-.49
	9.	-.46	-1.08	-.76	.93	-.38	-.89
	10.	-.35	.08	-1.05	1.70	-.24	-.23
	11.	.15	-.06	-.17	1.83	-.14	-.74
	12.	-.21	1.16	-.98	1.50	-.54	.52
59-	1.	-.34	-.43	-.69	.44	-.16	-.61
	2.	.05	-.49	-.74	.42	-.60	-.05
	3.	2.27	.25	-1.77	1.15	.06	.58
	4.	.60	-.05	-1.07	1.55	1.40	-.97
	5.	.39	-.48	-.85	.65	.66	-.86
	6.	-.45	-.52	-1.10	1.29	1.10	-.72
	7.	-.98	-.72	-1.00	1.12	.70	.40
	8.	-.94	-1.11	-1.42	.14	.46	-.17
	9.	-.85	-.69	-1.46	2.01	1.20	-.60
	10.	-.28	-.32	.24	1.47	.61	-.53
	11.	.32	.43	.56	2.12	.91	.70
	12.	-.32	.16	1.32	2.62	.15	-.58
60-	1.	-.47	-.18	1.15	1.45	.09	-.93
	2.	.50	-.73	.31	1.77	1.58	-.68
	3.	.43	-.84	.67	1.18	1.52	-1.25

Appendix 25 Fundamental statistics (Amagasaki)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	2.00E+03	1.80E+02	5.22E+02	3.30E+02	.63
2 As	1.40E+01	1.80E+00	6.27E+00	2.21E+00	.35
3 Br	5.20E+01	7.10E+00	1.76E+01	8.25E+00	.47
4 Ca	2.60E+03	1.10E+02	5.06E+02	3.33E+02	.66
5 Cd	1.00E+01	1.00E+00	4.63E+00	2.07E+00	.45
6 Ce	6.70E+00	6.60E-01	2.10E+00	1.03E+00	.49
7 Co	1.80E+00	1.10E-01	5.96E-01	3.39E-01	.57
8 Cr	2.80E+01	4.10E+00	1.37E+01	4.91E+00	.36
9 Cs	7.80E-01	5.00E-02	2.10E-01	1.38E-01	.66
10 Cu	6.90E+01	5.00E+00	3.17E+01	1.04E+01	.33
11 Fe	3.00E+03	3.40E+02	1.06E+03	4.71E+02	.45
12 K	1.20E+03	2.00E+02	6.04E+02	2.18E+02	.36
13 La	2.70E+00	1.00E-01	1.14E+00	5.51E-01	.48
14 Mn	1.20E+02	2.50E+01	5.91E+01	1.71E+01	.29
15 Na	1.60E+03	4.70E+02	8.58E+02	2.32E+02	.27
16 Ni	4.10E+01	2.00E+00	1.22E+01	5.44E+00	.45
17 Pb	2.80E+02	1.00E+01	1.22E+02	5.59E+01	.46
18 Sb	2.60E+01	5.00E+00	1.12E+01	3.83E+00	.34
19 Sc	6.10E-01	2.40E-02	9.43E-02	8.11E-02	.86
20 Se	2.20E+01	1.50E+00	4.14E+00	2.63E+00	.64
21 Sm	2.70E-01	0.00E-01	1.01E-01	5.92E-02	.59
22 Th	6.10E-01	1.00E-02	1.16E-01	9.15E-02	.79
23 Ti	2.00E+02	1.40E+01	4.96E+01	2.91E+01	.59
24 V	3.70E+01	9.00E+00	1.70E+01	4.87E+00	.29
25 W	3.20E+00	2.00E-01	1.43E+00	7.52E-01	.52
26 Zn	5.80E+02	1.10E+02	2.53E+02	8.36E+01	.33

Appendix 26 Correlation matrix (Amagasaki)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As	.38	1.00											
Br		.34	1.00										
Ca	.84			1.00									
Cd	.41		.54		1.00								
Ce	.58			.57		1.00							
Co	.48	.39	.64	.44	.51	.39	1.00						
Cr	.40		.42	.39	.51		.64	1.00					
Cs	.49			.48	.36	.38	.54	.38	1.00				
Cu			.52		.49		.41			1.00			
Fe	.74	.42	.37	.76	.50	.48	.75	.70	.57		1.00		
K	.46		.51	.35		.48	.45		.37	.40	.43	1.00	
La		.43				.34						.37	1.00
Mn	.42	.35	.62	.41	.47	.44	.67	.58	.46	.49	.66	.59	.33
Na	.50			.57		.34	.61	.45	.40		.68	.47	
Ni													
Pb		.35	.62		.56		.57	.40		.45	.51	.38	
Sb		.38	.71		.39		.54	.47		.42	.45	.46	.39
Sc	.94	.37		.89		.60	.51	.46	.52		.78	.37	
Se													
Sm	.64	.54	.40	.51	.39		.63	.51	.46		.67		
Th	.79	.41		.72	.36	.56	.48	.43	.52		.67	.50	
Ti	.68			.62	.35	.51	.38	.39	.42		.58	.42	
V	.38		.55		.49	.39	.48	.41	.42	.53	.44	.61	
W		.41	.57		.46		.59	.53		.39	.56		
Zn	.37	.53	.79	.36	.58	.35	.74	.70	.47	.54	.69	.46	

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na	.51	1.00											
Ni			1.00										
Pb	.48			1.00									
Sb	.63	.36		.42	1.00								
Sc	.38	.52				1.00							
Se							1.00						
Sm		.43		.35	.38	.67		1.00					
Th	.54	.49				.83		.49	1.00				
Ti	.52				.40	.71		.42	.61	1.00			
V	.58	.43		.48	.44					.37	1.00		
W	.63			.44	.66			.41	.35	.36		1.00	
Zn	.72	.48		.64	.80	.37		.56	.41	.45	.62	.67	1.00

Appendix 27 Rotated factor loadings (Amagasaki)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	5.99	3.92	3.69	1.66	1.65	1.62	
Sc	0.93						.97
Al	0.91						.94
Ca	0.88						.87
Th	0.79						.81
Ti	0.77						.77
Ce	0.68						.76
Fe	0.66						.91
Sm				0.62			.78
W		0.84					.84
Sb		0.80					.84
Zn		0.67					.90
Mn		0.61					.79
Br		0.61					.80
Cr		0.54					.78
V			0.75				.80
Cu			0.74				.67
Cd			0.68				.79
Pb			0.67				.74
K			0.50				.70
As				0.79			.84
Na					0.77		.83
La						0.86	.85
Co							.80
Cs							.59
Ni							.89
Se							.86

Total Variance = 241.140

Appendix 28 Sample score (Amagasaki)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	1.09	-.47	1.35	1.51	2.53	1.24
5.	.08	-.39	.17	.76	1.61	.40
6.	-.29	.57	-.13	.08	.65	-.20
7.	-.49	-.83	.60	.87	1.48	-.12
8.	-.70	-.12	-.52	-.23	1.54	-.77
9.	-.63	.04	.03	-2.17	1.26	1.74
10.	-.06	1.67	1.21	-1.81	.15	-.11
11.	-.44	.89	1.79	-2.06	.78	2.09
12.	1.41	1.49	2.40	-2.96	-.63	.90
53- 1.	-.45	-.07	1.16	-.99	.17	.40
2.	-.26	-1.04	.57	1.02	.20	-.53
3.	.32	-.39	.82	1.83	1.19	.77
4.	2.20	-1.11	.96	1.26	-.28	-.17
5.	.68	-.93	1.44	.65	.49	.42
6.	-.18	-.37	.63	-.85	1.34	.45
7.	-.04	-.50	1.14	-.50	1.53	-.20
8.	-.31	-1.60	.54	-.38	1.70	-.37
9.	-.19	.07	-.37	.08	.59	-.83
10.	-.22	.50	.40	.51	-.24	-.91
11.	-.52	2.69	.68	.76	.71	-.34
12.	-.26	2.90	2.95	.60	.12	-.11
54- 1.	.62	.58	2.49	.96	-.10	-1.02
2.	.66	.44	.20	1.22	.45	-.76
3.	.40	.49	.96	1.27	.44	-1.05
4.	6.35	2.17	-3.26	-1.28	.21	.10
5.	1.05	-.55	.30	.25	.98	-.56
6.	.10	-.52	-.67	-1.16	1.38	-.75
7.	-.28	.36	-.68	-.91	.41	-.78
8.	-.29	-1.10	-1.52	-1.10	1.94	-.82
9.	-.49	1.38	-1.69	-1.00	.55	-1.54
10.	-.20	1.61	-.35	-.16	-.42	-1.51
11.	.18	1.92	-1.12	.27	-.76	-1.22
12.	.12	2.03	-.04	-.28	-.47	-.94
55- 1.	-1.18	-.23	-.19	-.12	-1.00	-.62
2.	-.30	-.03	-1.16	.87	-.57	-1.39
3.	-.11	.95	-.63	.48	-.11	-.66
4.	2.01	-.12	-1.23	.80	2.61	.34
5.	1.85	-.98	.02	1.71	.78	-.27
6.	-.16	-.24	.73	.06	.63	.99
7.	-1.37	.06	-.02	.03	2.10	-.20
8.	-.79	.69	-1.02	.37	-.25	-.48
9.	-.61	.64	-.30	.15	.15	-.57
10.	-.83	-.15	-.45	.31	.34	-.89
11.	-.68	1.44	.98	.86	.34	-.28
12.	-.51	.37	.64	.36	.58	-1.12

Appendix 28 Continued

56-	1.	-.62	-.89	-.23	.74	-.52	-1.28
	2.	-.34	.13	.40	.73	1.61	-.76
	3.	.32	1.13	-1.08	1.73	1.71	1.09
	4.	.77	-1.18	1.77	1.53	-2.34	-.67
	5.	3.20	-1.48	2.06	.43	-2.31	-2.36
	6.	-.69	-.27	.90	.33	-.62	1.35
	7.	-.58	-1.77	.96	-.36	-.28	-1.30
	8.	-.72	-.28	.41	-.55	-.17	-1.31
	9.	-.84	.84	.06	-1.24	.50	-1.24
	10.	-.51	.98	-.48	-1.13	-.13	-1.06
	11.	-.16	.78	.88	.00	-.41	-.13
	12.	-.07	1.54	.57	-.80	-1.97	-1.04
57-	1.	-.59	-.15	-.38	-.12	-.96	-.68
	3.	-.08	.42	-.52	-.56	-.93	-1.37
	4.	.41	-.78	-.36	-.63	-.96	.80
	5.	2.13	-1.50	-.05	-.87	-.23	.77
	6.	-.33	-1.27	.30	-.11	-.51	.40
	7.	-.47	-.37	-.41	-1.60	.45	.29
	8.	-.25	-1.01	-.14	-.97	-1.11	.26
	9.	-.26	-.80	-.64	-1.52	.07	-.22
	10.	-.03	-.40	.56	-.99	-.30	1.18
	11.	-.27	-.08	-.03	-.13	-.18	.93
	12.	.71	.25	1.19	-1.53	-.61	2.64
58-	1.	-.45	-1.00	-.48	-.36	-.35	-.77
	2.	.16	-.88	-.77	.21	-.44	-.69
	3.	.06	-1.33	.41	-1.14	-.72	.84
	4.	.43	-.56	.26	-.77	-.04	.42
	5.	.86	-.80	-.42	-.26	-.11	.78
	6.	.03	-.76	-.80	.13	.00	.76
	8.	-.58	-1.36	-.45	-.80	-.13	-1.18
	9.	-.53	-.54	-1.03	-.04	-.77	.05
	10.	-.42	-.77	-.33	-.56	-.26	.17
	11.	-.04	-.24	-.05	-.43	-.76	1.09
	12.	-.50	-.55	-.01	.11	-1.16	1.15
59-	1.	-.44	-.66	-.41	.09	-1.23	.01
	2.	-.34	-1.13	-.43	.60	-1.24	-.33
	3.	.37	-.48	-.72	.78	-1.14	.32
	4.	-.05	.33	-.42	-.53	-1.19	.77
	5.	-.01	-.65	-.83	-.02	-1.14	.98
	6.	-.60	-.56	-1.03	-.39	-.27	1.19
	7.	-.72	-.31	-1.54	.05	-.81	1.06
	8.	-.67	-.74	-1.69	-.24	.19	-.62
	9.	-.61	-.02	-1.04	.26	-.15	.53
	10.	-.38	.65	-1.14	.55	-.38	1.84
	11.	-.58	1.95	-1.02	2.02	-.82	2.18
	12.	-.52	1.14	-.28	.99	-1.00	2.04
60-	1.	-.82	.22	.34	1.44	-1.34	.70
	2.	-.59	-.13	-1.14	2.74	-.03	1.93
	3.	-.09	1.12	-.55	1.30	-1.62	.72

Appendix 29 Fundamental statistics (Matsue)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	2.80E+03	1.40E+02	5.86E+02	4.30E+02	.73
2 As	1.30E+01	1.60E+00	5.62E+00	2.42E+00	.43
3 Br	2.20E+01	3.40E+00	9.45E+00	4.19E+00	.44
4 Ca	1.80E+03	4.50E+01	4.02E+02	3.32E+02	.83
5 Cd	4.30E+00	4.00E-01	1.92E+00	8.74E-01	.46
6 Ce	3.20E+00	1.00E-01	6.97E-01	5.92E-01	.85
7 Co	9.40E-01	5.00E-02	2.23E-01	1.68E-01	.76
8 Cr	6.30E+00	5.00E-01	2.93E+00	1.36E+00	.47
9 Cs	4.60E-01	3.00E-02	1.13E-01	8.88E-02	.78
10 Cu	2.90E+01	3.00E+00	1.11E+01	5.46E+00	.49
11 Fe	1.60E+03	8.00E+01	3.91E+02	2.98E+02	.76
12 K	9.90E+02	1.00E+02	4.30E+02	1.84E+02	.43
13 La	1.50E+00	9.20E-02	3.53E-01	2.66E-01	.76
14 Mn	4.40E+01	2.70E+00	1.61E+01	6.62E+00	.41
15 Na	1.60E+03	4.20E+02	8.98E+02	2.15E+02	.24
16 Ni	1.30E+01	1.00E+00	3.63E+00	2.42E+00	.67
17 Pb	1.00E+02	1.00E+01	3.28E+01	2.00E+01	.61
18 Sb	4.00E+00	4.90E-01	1.68E+00	6.82E-01	.41
19 Sc	6.10E-01	2.10E-02	1.18E-01	9.95E-02	.84
20 Se	2.40E+00	2.00E-01	8.82E-01	3.68E-01	.42
21 Sm	2.40E-01	0.00E-01	5.30E-02	5.08E-02	.96
22 Th	5.40E-01	1.30E-02	1.17E-01	1.00E-01	.86
23 Ti	2.60E+02	8.00E+00	4.09E+01	3.25E+01	.79
24 V	2.80E+01	2.00E+00	5.74E+00	4.62E+00	.81
25 W	1.50E+00	5.00E-02	5.18E-01	2.89E-01	.56
26 Zn	8.70E+01	1.10E+01	4.12E+01	1.42E+01	.34

Appendix 30 Correlation matrix (Matsue)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br			1.00										
Ca	.92			1.00									
Cd	.51		.34	.42	1.00								
Ce	.90			.84	.54	1.00							
Co	.77			.72	.50	.73	1.00						
Cr	.39					.35	.44	1.00					
Cs	.78			.70	.49	.72	.69	.37	1.00				
Cu						.40				1.00			
Fe	.93			.87	.52	.87	.84	.40	.84		1.00		
K	.72			.64	.60	.70	.61	.35	.56		.72	1.00	
La	.66			.57	.47	.58	.58		.51		.64	.52	1.00
Mn	.79		.34	.74	.48	.73	.67	.50	.68	.37	.75	.63	.44
Na	.46		.45	.41	.46	.45	.42		.57		.51	.38	.46
Ni									.44				
Pb													
Sb													
Sc	.95			.88	.51	.91	.84	.40	.80		.96	.72	.70
Se													
Sm	.87			.81	.42	.80	.81	.35	.80		.88	.61	.57
Th	.90			.77	.48	.84	.71	.39	.78	.37	.82	.64	.67
Ti	.83			.76	.45	.80	.70	.43	.71		.81	.62	.63
V			.55		.35		.37				.34		
W								.36				.35	
Zn		.37	.40										

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na	.47	1.00											
Ni			1.00										
Pb				1.00									
Sb					1.00								
Sc	.76	.51				1.00							
Se							1.00						
Sm	.70	.45				.89		1.00					
Th	.72	.51				.89	.34	.83	1.00				
Ti	.77	.54				.87		.72	.79	1.00			
V	.36		.40							.35	1.00		
W	.35											1.00	
Zn	.36		.37		.39								1.00

Appendix 31 Rotated factor loadings (Matsue)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	10.48	2.61	1.47	1.47	1.29	1.26	
Sc	0.97						.97
Al	0.96						.95
Fe	0.94						.93
Ce	0.91						.89
Sm	0.90						.85
Th	0.90						.89
Ca	0.89						.82
Ti	0.86						.84
Co	0.82						.80
Cs	0.79						.78
Mn	0.75						.78
K	0.72						.75
La	0.72						.69
Br		0.77					.73
V		0.75					.66
Ni		0.62					.70
Zn		0.56					.76
As			0.89				.86
Sb			0.56				.79
W				0.81			.75
Cu					0.78		.78
Se						0.80	.79
Cd							.80
Cr							.80
Na							.73
Pb							.86

Total Variance = 260.553

Appendix 32 Sample score (Matsue)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	1.64	.74	-.67	.24	.27	.48
6.	-.25	-.21	-2.03	1.12	.97	-1.56
7.	-.25	-.35	-.61	-.27	.59	.66
8.	-.10	-.23	-.95	-.15	-1.83	.23
9.	-.39	.35	-.35	2.08	-.85	-2.10
10.	-.62	.01	-1.00	2.74	1.83	-.96
11.	-.73	.65	-.98	3.57	1.26	-.31
12.	.54	1.62	-.77	1.24	1.64	-.83
53- 1.	.41	1.35	-1.70	.67	-2.00	-.41
2.	-.16	1.05	-.59	.61	-1.25	-.30
3.	.60	2.15	-.33	.36	-.58	.92
4.	2.13	-.72	.34	.60	2.11	1.43
5.	.73	.21	-.22	-.08	.08	.53
6.	-.48	.05	-1.43	-1.05	-.18	-.18
7.	-.50	-.54	-.99	.70	1.67	.28
8.	-.14	-.52	-.89	-.62	1.31	-.14
9.	-.53	-.24	-.79	1.67	-.01	-.18
10.	-.37	.98	-.76	.81	.12	-.76
11.	.22	1.03	-.50	.59	.43	-2.16
12.	.39	3.31	-1.11	-2.17	1.71	-.29
54- 1.	1.77	1.17	-1.08	-.93	.67	-.16
2.	1.14	1.06	-.62	-.48	.63	-.08
3.	1.12	1.57	.17	.29	-1.06	-.66
4.	5.07	.52	-.21	.49	-2.86	-.70
5.	.57	-.41	-.14	-.49	.13	-.46
6.	-.40	-.12	-.68	-.03	-.36	-.36
7.	-.82	.01	-.09	-.27	-.02	1.21
8.	-.84	.40	-.80	1.13	-1.00	.44
9.	-.73	-.56	-.03	2.06	-.30	.35
10.	-.42	.33	-.16	.93	-1.30	.18
11.	-.16	1.25	1.54	.69	1.62	-.87
12.	-.19	3.48	1.37	-2.14	.47	-1.16
55- 1.	-.61	1.49	.89	-.17	-1.05	-.37
2.	-.52	1.11	1.50	3.33	-1.47	1.84
3.	.11	3.32	.76	.03	-1.60	.06
4.	2.45	-1.43	.33	.25	-2.05	.22
5.	2.04	-.88	1.32	-.92	-1.19	1.38
6.	-.72	.04	-.32	-1.02	.20	1.64
7.	-.40	-.86	.68	-.27	-1.74	-.15
8.	-.58	-.77	-1.11	-.61	.07	.08
9.	-.20	-.97	1.92	.00	-1.08	-.10
10.	-.53	-.13	-.03	.32	-1.02	.28
11.	-.33	1.12	1.22	-.64	-.49	.30
12.	-.62	.71	.36	-1.01	.66	.40

Appendix 32 Continued

56-	1.	-.50	.42	.27	-1.17	1.27	.37
	2.	.04	-.11	.47	.38	1.05	1.59
	3.	.50	1.53	2.47	.83	2.18	2.31
	4.	.42	-.92	1.58	.06	.98	1.40
	5.	3.74	-1.22	-.50	.56	1.94	1.01
	6.	-.21	-.98	.49	-.32	-.77	.09
	7.	-.61	-.55	-.74	-1.24	-.15	-.13
	8.	-.53	-.31	-1.00	-1.04	-.60	1.42
	9.	-.78	-.54	-1.40	.07	-.77	1.60
	10.	-.61	-.31	.03	-.47	-.42	.85
	11.	-.35	-.10	.22	-.81	-.28	-.38
	12.	-.61	.01	-.36	.42	-.75	1.41
57-	1.	-.69	.41	-.21	-1.04	-.62	3.64
	2.	-.42	-.32	.49	.59	-.08	.67
	3.	-.01	.60	-.01	-.32	.03	1.57
	4.	-.24	-.57	-.36	.32	.83	.62
	5.	2.94	-1.75	-1.03	-.79	.78	-1.23
	6.	-.39	-.56	.70	.53	.14	-.08
	7.	-.67	-.77	-.63	-.67	.59	-.24
	8.	-.81	-.47	-1.36	-.34	.52	-.22
	9.	-.75	-.34	-.70	.45	-1.40	-.15
	10.	-.66	.07	1.19	.01	-.68	.02
	11.	-.48	.54	.68	-.88	.66	-.10
	12.	.40	-.45	-.16	-.59	.47	-.74
58-	1.	-.63	-.24	-.08	-.27	1.79	1.26
	2.	.06	-.30	.05	-.76	-.89	.18
	3.	-.30	-.16	-.91	-.23	-1.03	-.18
	4.	.77	-.57	-.55	-.90	.49	-1.10
	5.	.66	-.91	-.75	.12	.71	.32
	6.	-.27	-.89	-1.03	.35	.75	.45
	7.	-.34	-1.17	-1.46	-.81	-.53	-.30
	8.	-.63	-.63	-.82	.08	-.27	.16
	9.	-.77	-.92	-1.14	-.43	-.49	.16
	10.	-.60	-.68	.48	.54	-.52	-.57
	11.	-.55	-.33	.71	-.09	-.08	-.63
	12.	-.60	-.77	1.14	.06	.14	-1.75
59-	1.	-.46	-1.09	.30	.21	-.91	-.27
	2.	-.15	-1.42	2.19	1.54	.69	-.16
	3.	1.06	-1.35	2.51	.60	.50	-.45
	4.	.25	.22	.25	.67	.54	-1.32
	5.	-.18	-.57	.71	-.27	.12	-1.81
	6.	-.38	-.59	1.86	-1.41	.07	-1.84
	7.	-.40	-.74	-.47	-1.36	.13	-.05
	8.	-.68	-.30	.63	-1.37	.15	-1.41
	9.	-.67	-1.14	1.84	-.47	-.31	-1.91
	10.	-.61	-1.00	.70	-.13	.05	.00
	11.	-.24	-.16	.14	-1.01	.03	-.77
	12.	-.60	-.21	-.53	-1.17	.15	-.97
60-	1.	-.54	.18	-.16	-.91	-.05	.55
	2.	-.05	-.18	1.86	-.60	.13	.57
	3.	-.23	.45	1.95	.29	.58	-1.14

Appendix 33 Fundamental statistics (Omuta)

Species	Maximum (ng/m ³)	Minimum (ng/m ³)	Mean (ng/m ³)	s.d. (ng/m ³)	c.v.
1 Al	3.20E+03	3.60E+02	9.50E+02	4.60E+02	.48
2 As	2.60E+01	2.10E+00	1.14E+01	4.87E+00	.43
3 Br	4.80E+01	6.10E+00	1.98E+01	8.37E+00	.42
4 Ca	2.80E+03	2.30E+02	8.93E+02	4.96E+02	.56
5 Cd	9.60E+01	1.00E+00	1.45E+01	1.35E+01	.93
6 Ce	2.40E+01	3.00E-01	2.51E+00	4.03E+00	1.60
7 Co	1.20E+00	1.00E-01	3.90E-01	2.06E-01	.53
8 Cr	1.50E+01	1.00E+00	4.87E+00	2.70E+00	.55
9 Cs	7.30E-01	5.00E-02	1.61E-01	1.10E-01	.68
10 Cu	7.20E+01	5.00E+00	2.16E+01	1.20E+01	.56
11 Fe	3.50E+03	1.50E+02	8.11E+02	4.64E+02	.57
12 K	1.50E+03	1.00E+02	5.81E+02	2.88E+02	.50
13 La	1.00E+01	1.20E-01	1.22E+00	1.73E+00	1.42
14 Mn	9.80E+01	3.50E+00	2.75E+01	1.54E+01	.56
15 Na	1.40E+03	4.60E+02	8.79E+02	2.08E+02	.24
16 Ni	1.70E+01	2.00E+00	5.08E+00	2.58E+00	.51
17 Pb	4.50E+02	1.00E+01	1.65E+02	1.11E+02	.67
18 Sb	2.00E+01	1.40E+00	5.20E+00	2.46E+00	.47
19 Sc	6.70E-01	6.70E-02	1.84E-01	1.02E-01	.55
20 Se	5.80E+00	3.60E-01	1.56E+00	8.76E-01	.56
21 Sm	4.10E-01	0.00E-01	9.86E-02	7.42E-02	.75
22 Th	6.70E-01	2.60E-02	1.47E-01	1.12E-01	.76
23 Ti	2.40E+02	1.50E+01	5.74E+01	3.49E+01	.61
24 V	1.60E+01	3.50E+00	8.48E+00	2.17E+00	.26
25 W	3.50E+00	2.00E-01	7.46E-01	5.14E-01	.69
26 Zn	7.00E+02	6.80E+01	3.41E+02	1.56E+02	.46

Appendix 34 Correlation matrix (Omuta)

	Al	As	Br	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	K	La
Al	1.00												
As		1.00											
Br			1.00										
Ca	.68			1.00									
Cd				.42	1.00								
Ce						1.00							
Co	.58			.37			1.00						
Cr							.44	1.00					
Cs	.66			.46		.37	.64		1.00				
Cu							.40	.37		1.00			
Fe	.82		.35	.68			.73	.45	.72		1.00		
K	.50						.41		.43		.43	1.00	
La						.90			.36				1.00
Mn	.55		.51	.35			.58	.47	.52	.38	.67	.48	
Na	.47						.38				.34	.37	
Ni													
Pb		.54		.40	.61	.44			.35				.37
Sb		.55								.46			
Sc	.90			.60			.74	.37	.70		.86	.56	
Se								.40					
Sm	.65			.47		.62	.39		.61		.53	.36	.64
Th	.80			.47			.65		.67		.73	.49	
Ti	.86			.53			.53		.57		.74	.56	
V	.52			.49			.48		.38	.52	.43		
W													
Zn		.65	.47	.49	.57					.43			

	Mn	Na	Ni	Pb	Sb	Sc	Se	Sm	Th	Ti	V	W	Zn
Mn	1.00												
Na		1.00											
Ni			1.00										
Pb				1.00									
Sb					1.00								
Sc	.56	.51				1.00							
Se							1.00						
Sm		.37				.67		1.00					
Th	.39	.49				.90		.73	1.00				
Ti	.51	.46				.81		.52	.72	1.00			
V	.63	.33		.42	.34	.45				.43	1.00		
W												1.00	
Zn	.39			.69	.43						.52		1.00

Appendix 35 Rotated factor loadings (Omuta)

Factor	1	2	3	4	5	6	Communality
Variance	6.90	3.14	2.50	1.77	1.72	1.51	
Sc	0.95						.95
Al	0.92		0.61				.91
Fe	0.89						.95
Th	0.89						.88
Ti	0.84						.85
Cs	0.73						.73
Co	0.70						.76
Sm	0.68						.87
Ca	0.65						.83
As		0.86					.88
Pb		0.77					.82
Cd		0.63					.77
Zn		0.81					.85
Ce			0.95				.94
La			0.94				.93
Cu				0.83			.81
V				0.60			.79
Br					0.86		.83
Mn					0.65		.81
Sb						0.54	.76
W						0.89	.82
Cr							.65
K							.63
Na							.77
Ni							.88
Se							.80

Total Variance = 309.145

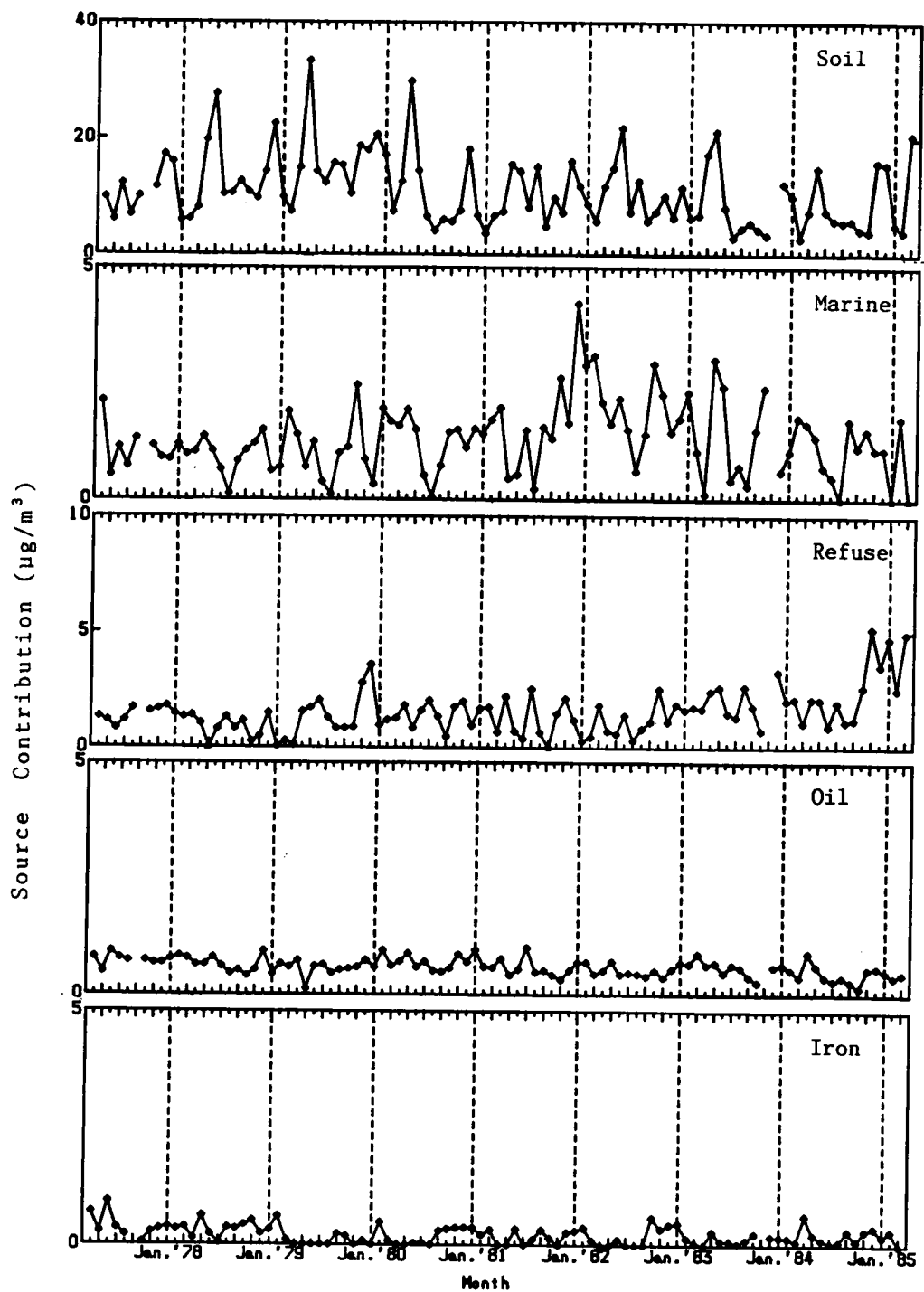
Appendix 36 Sample score (Omuta)

Factor	1	2	3	4	5	6
52- 4.	1.59	-.84	-.12	.73	-.42	-1.35
5.	.27	-.69	.11	.99	-.75	-.53
6.	-.07	-1.18	-.30	.55	-.51	-.70
7.	-.54	-1.21	-.17	-.06	-1.07	-.40
8.	-.21	-1.21	-.12	.58	-.60	-.39
9.	.25	-.60	-.57	.07	-.01	3.48
10.	.10	-.48	-.21	.47	3.97	.72
11.	-.56	-.84	-.21	2.23	2.37	-.05
12.	.52	.98	.42	4.02	1.85	.32
53- 1.	.00	.35	-.19	.54	.40	-1.02
3.	.16	.02	-.59	1.07	-.14	-.88
4.	1.54	-.73	-.16	-.45	-.55	.03
5.	.83	.19	-.15	.81	-.87	.22
6.	-.76	-1.55	-.08	.79	-.49	-.71
7.	-.74	-1.45	-.12	-.75	-.11	-.57
10.	-.50	-1.18	.02	-.69	.09	-.33
11.	-.27	-.52	.02	-.50	1.19	-.23
12.	.62	-.22	.00	1.15	2.78	-.69
54- 1.	.90	.09	.19	-.46	1.64	-.96
2.	1.10	-.61	.88	-.43	1.20	.00
3.	.47	-.86	1.44	.10	.37	.77
4.	5.91	-1.01	.56	-.57	-.38	-.15
5.	.50	-1.31	-.22	-.81	1.06	-.70
6.	-.75	-1.63	-.16	-1.01	.29	-.81
7.	-.82	-1.09	-.14	-.91	.32	-.51
8.	-.65	-.44	-.37	-1.25	.09	-.27
9.	-.17	-.31	-.19	.55	-.77	-.45
10.	.16	-.28	-.20	-.93	.44	-.07
11.	.62	1.23	-.98	1.57	-.58	-.23
12.	-.14	1.49	-.43	-.13	1.31	.96
55- 1.	-.38	1.59	-.76	-1.44	1.38	-.91
2.	.19	3.01	-.80	-.74	.52	-.70
3.	-.37	.20	-.95	2.19	-.22	-.59
4.	2.61	.41	-.16	-1.01	.06	-.34
5.	.50	.45	-.28	-1.14	.51	-.29
6.	-.53	-1.24	-.02	.35	.24	-.45
7.	-.90	-.99	-.49	-.10	-.30	-1.10
8.	-.75	-1.25	-.14	-.48	-.63	-.11
9.	-.01	-.21	-.42	.05	-.55	.23
10.	-.68	-.25	-.32	-.25	-.19	-.32
11.	-.33	.39	-.46	2.84	.97	-1.14
12.	-.56	.36	-.27	.19	1.29	-.54

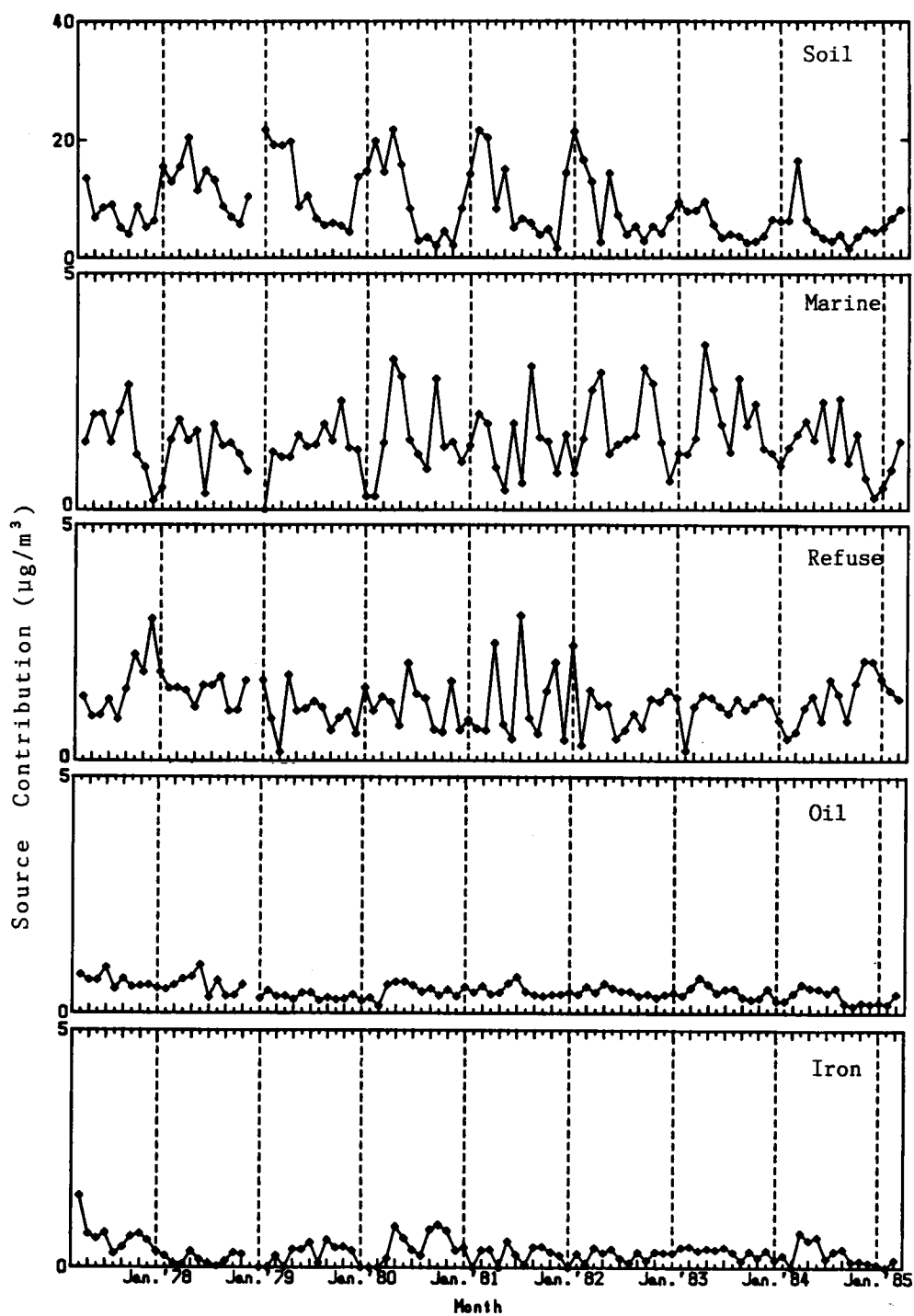
Appendix 36 Continued

56-	1.	-.93	1.47	-.36	-1.08	.48	-.99
	2.	.43	1.35	-.35	-.67	-.27	-.07
	3.	1.84	.38	-.43	-.54	-.02	-.66
	4.	.52	.03	-.66	-.18	-.53	.34
	5.	2.46	-.15	-.38	-.87	-1.11	.29
	6.	-.95	-1.00	3.35	-1.38	1.60	.05
	7.	-1.02	-1.71	-.41	.10	-1.15	-.91
	8.	-.65	-.02	-.56	-.42	-.92	.15
	9.	-.38	-.30	-.58	-.52	-.88	-.78
	10.	-.54	1.22	-.36	-.91	-.59	-.64
	11.	-.35	-.42	-.50	1.51	.07	.35
	12.	.10	-.16	-.64	.02	1.17	.35
57-	1.	.12	-.29	-.39	.04	-.74	-.65
	10.	-.74	1.14	3.12	.27	-.55	.04
	11.	-.79	1.14	4.05	.05	-.86	-.71
	12.	.34	.94	5.18	-.01	-.30	-.53
58-	1.	-.61	1.80	.56	-.32	-.98	-.64
	2.	-.14	1.88	-.29	.21	-1.05	-.89
	3.	-.31	.33	-.47	1.18	-.98	-1.06
	4.	.39	1.83	-.84	.86	-1.45	.12
	5.	.33	.11	1.63	1.02	-.79	.23
	6.	.14	-.59	1.12	1.53	-.69	1.76
	7.	-.86	-.70	.06	-.06	-.57	-1.07
	9.	-.90	.30	-.48	.10	-1.21	.56
	10.	-.83	.42	-.50	.26	-.55	.04
	11.	-.31	1.87	-.51	.20	-.71	.54
	12.	-.86	1.94	-.50	-1.88	2.03	.75
59-	1.	-.33	1.55	-.32	-.33	-.57	-.29
	2.	-.17	1.79	-.39	-.26	-.22	-.04
	3.	1.50	.51	-.35	-.48	-.64	-.26
	4.	.33	-.44	-.38	-.88	.26	1.75
	5.	.11	-.11	.04	-.88	-.03	2.81
	6.	-1.04	-.48	-.19	-.69	-1.27	.90
	7.	-.29	-.97	-.18	-.50	-.83	-.51
	8.	-.76	-.64	-.05	-.91	-.29	.67
	9.	-.82	-.18	.06	-.42	-.67	.82
	10.	-.33	-.34	-.09	-.54	.26	.75
	11.	-.64	-.41	-.05	.45	.30	1.69
	12.	-.71	.00	-.34	-.39	.53	.85
60-	1.	-.23	.22	-.38	-1.76	1.01	1.55
	2.	-.18	-.20	-.18	-.15	-.27	.45
	3.	-.02	.27	.09	1.49	-1.23	4.69

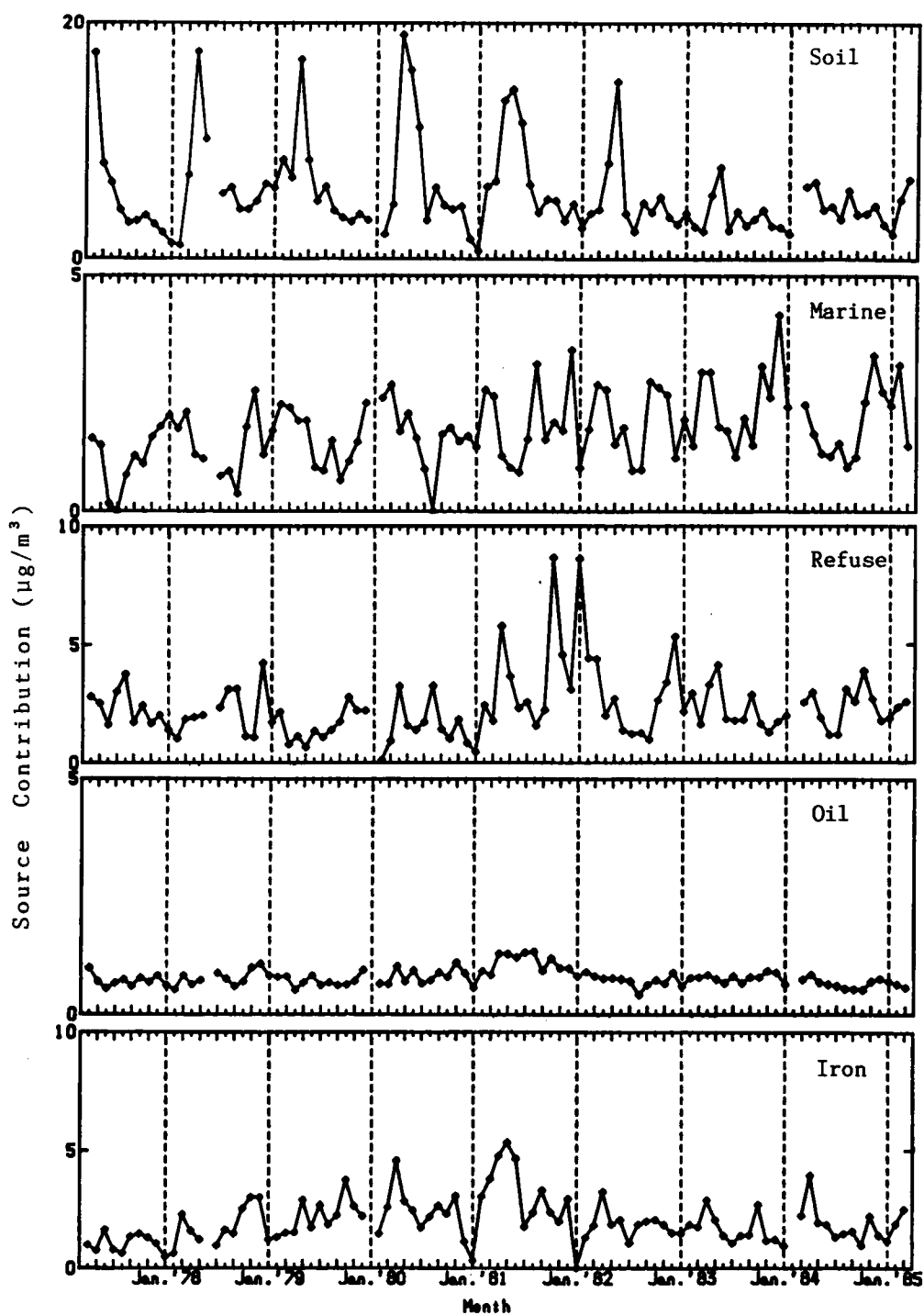
Appendix 37 Monthly contribution of each source by CMB method(Sapporo)



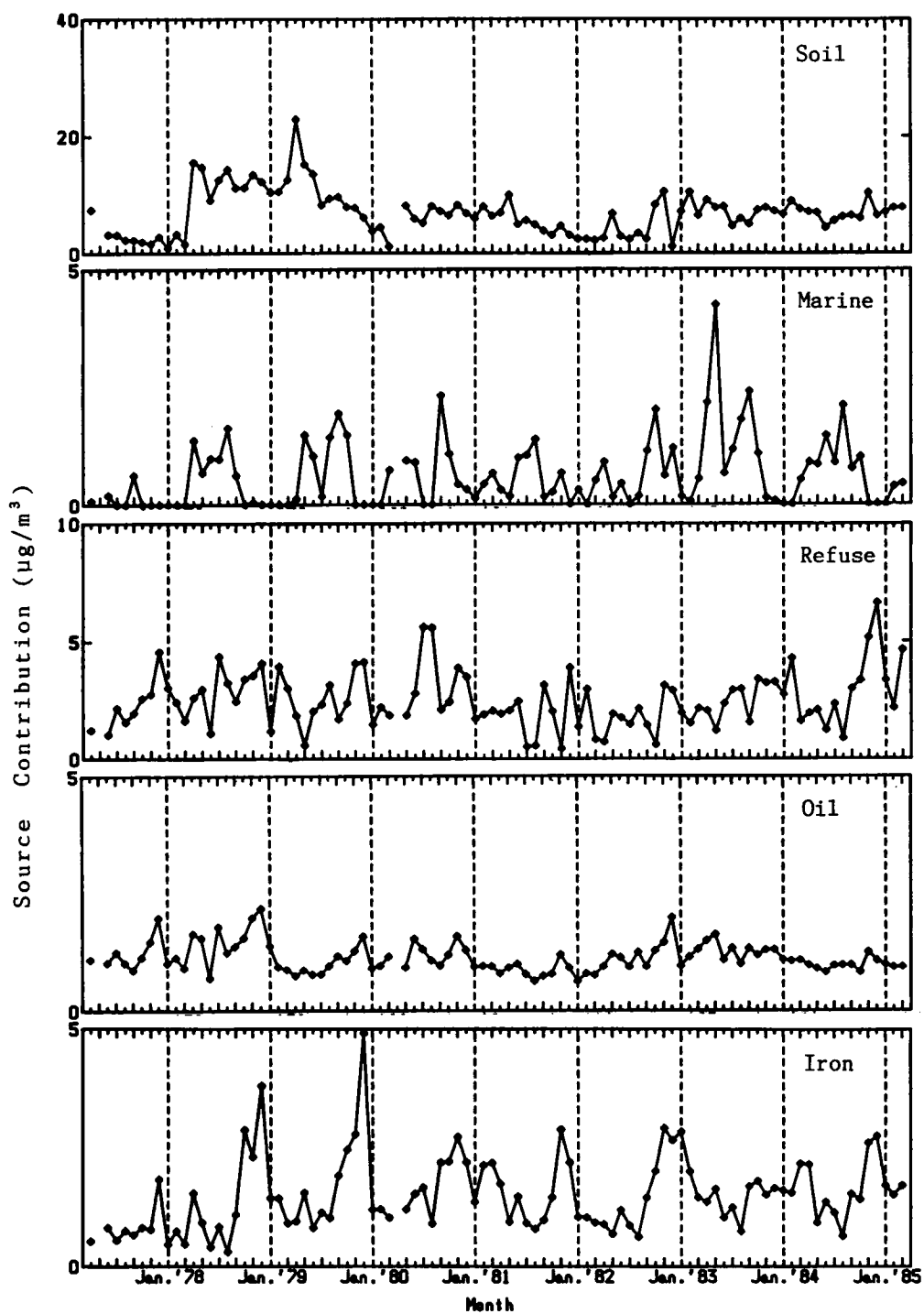
Appendix 38 Monthly contribution of each source by CMB method(Sendai)



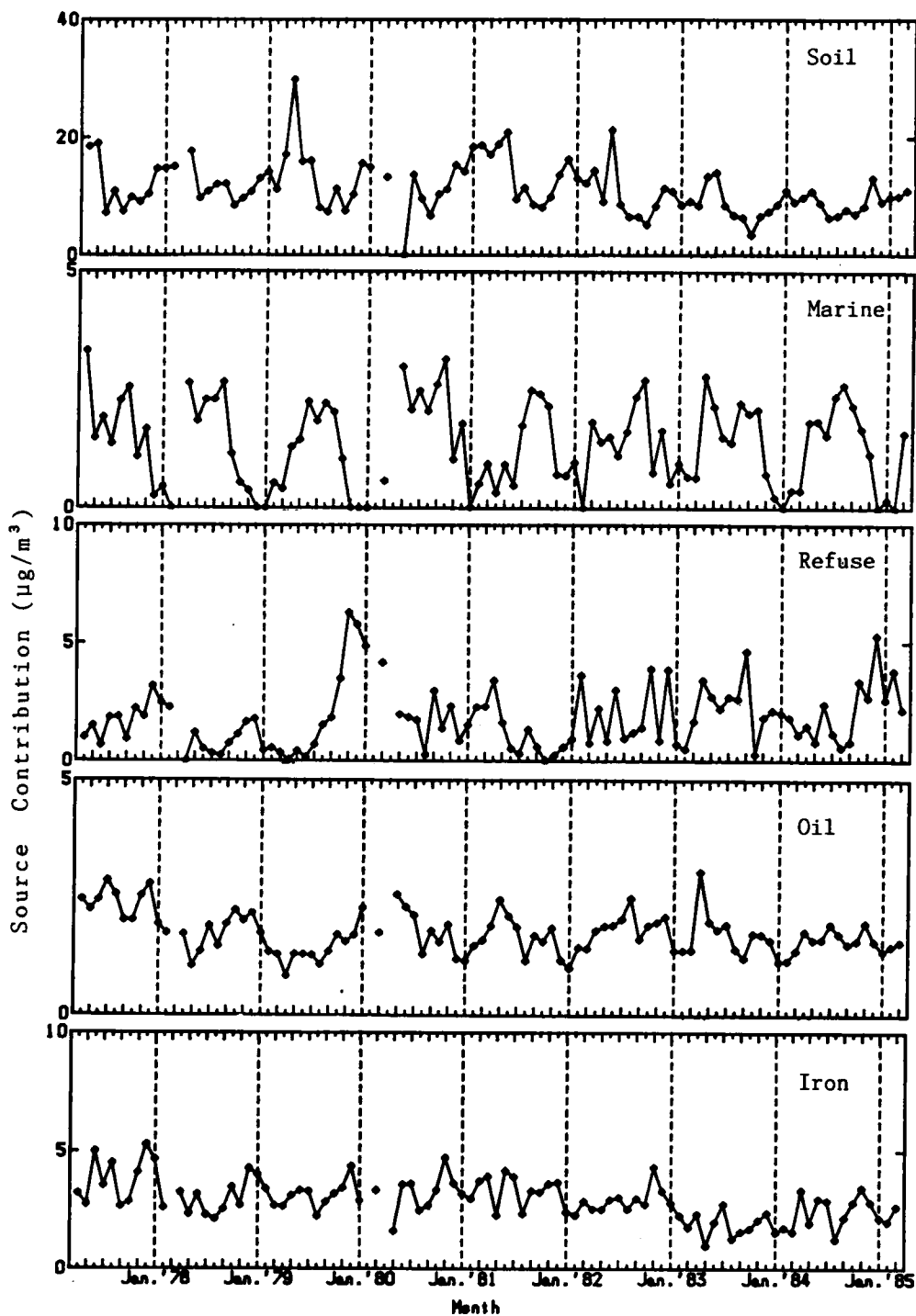
Appendix 39 Monthly contribution of each source by CMB method(Niigata)



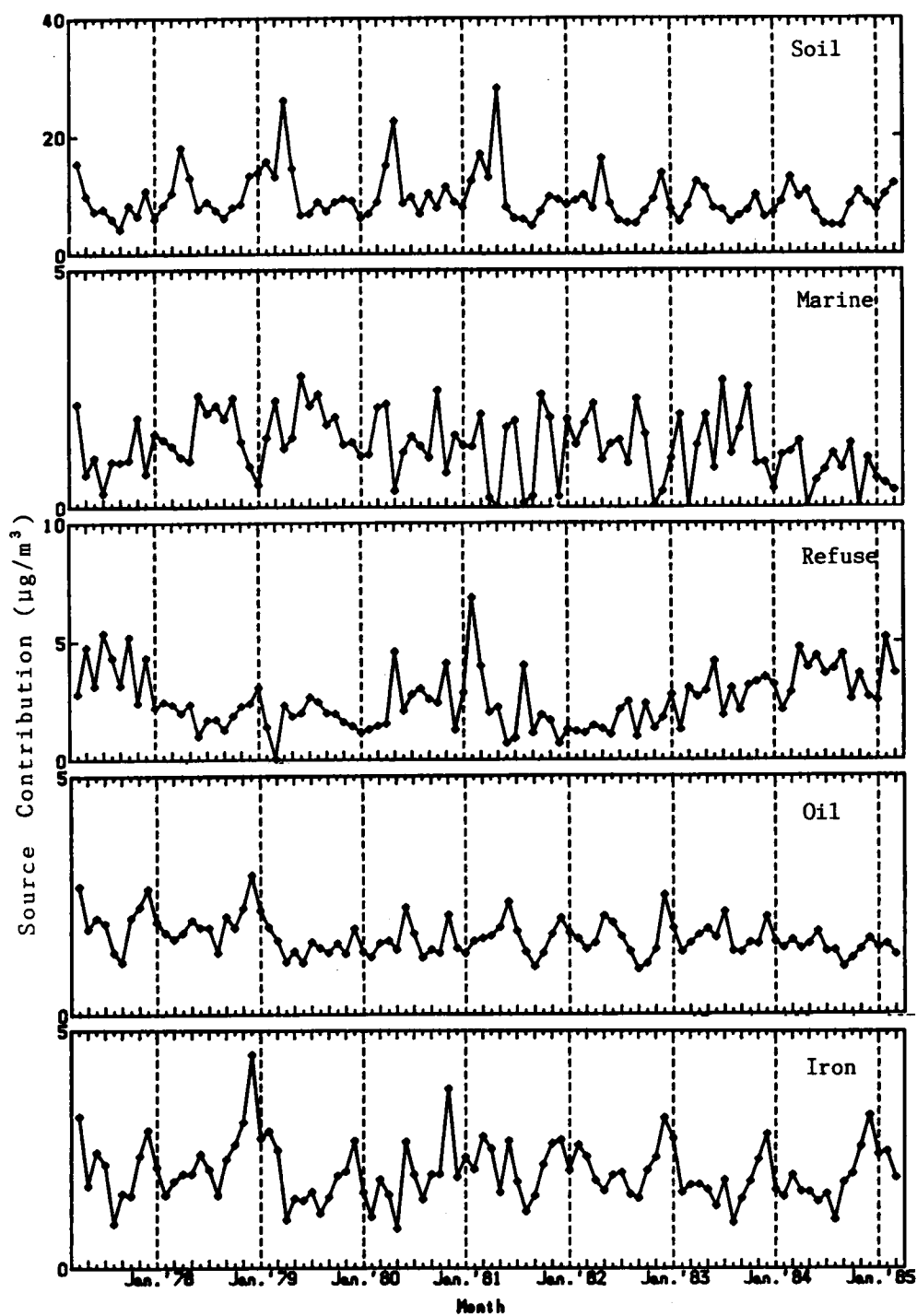
Appendix 40 Monthly contribution of each source by CMB method(Tokyo)



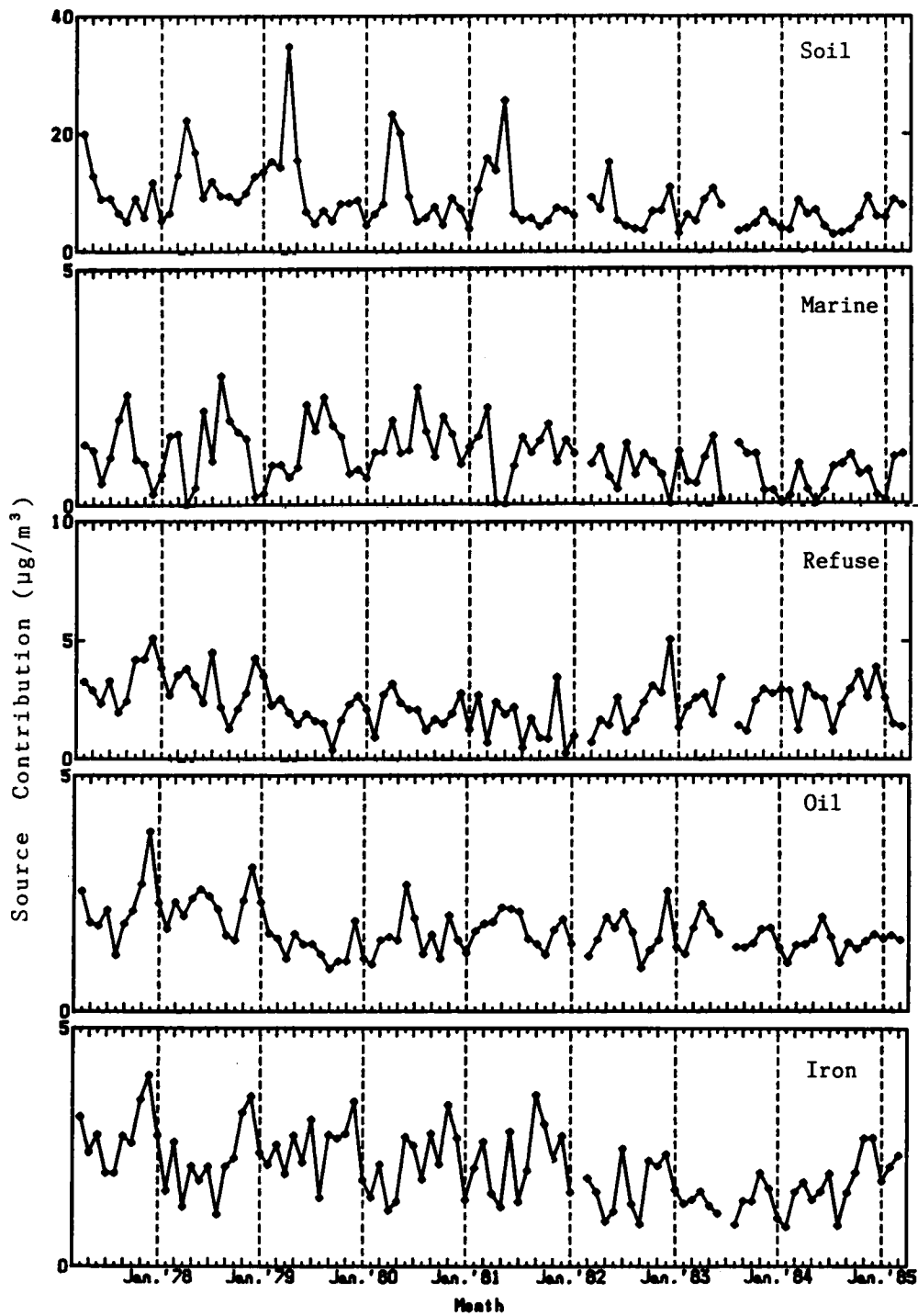
Appendix 41 Monthly contribution of each source by CMB method(Kawasaki)



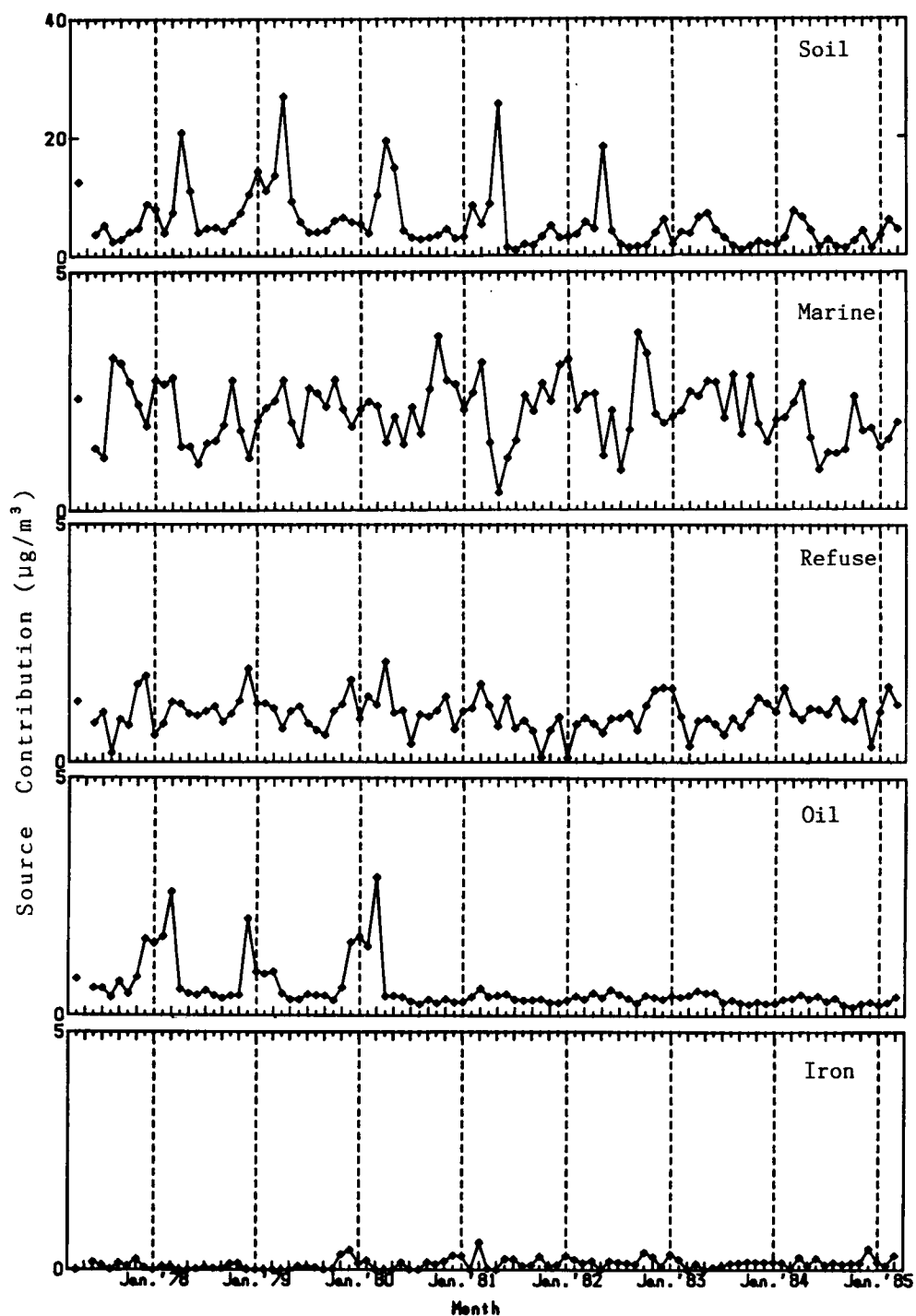
Apprndix 42 Monthly contribution of each source by CMB method(Osaka)



Appendix 43 Monthly contribution of each source by CMB method(Amagasaki)



Appendix 44 Monthly contribution of each source by CMB method(Matsue)



Appendix 45 Monthly contribution of each source by CMB method(Omuta)

